

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Andrius KUDŽMA

GRAFENO OKSIDO POVEIKIS CEMENTINIŲ MEDŽIAGŲ HIDRATACIJAI, STRUKTŪRAI IR SAVYBĖMS

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)



LEIDYKLA
Vilnius TECHNIKA 2020

Disertacija rengta 2015–2020 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Rimvydas STONYS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

doc. dr. Gintautas SKRIPKIŪNAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

prof. dr. Darius BAČINSKAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – T 002),

dr. Agnė KAIRYTĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

dr. Dominika MADEJ (AGH mokslo ir technologijų universitetas, Lenkija, medžiagų inžinerija – T 008),

doc. dr. Vitoldas VAITKEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, statybos inžinerija – T 002).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2020 m. rugpjūčio 24 d. 10.00 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2020 m. liepos 23 d.

Disertaciją galima peržiūrėti VGTU talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2020-022-M mokslo literatūros knyga
<http://leidykla.vgtu.lt>

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Andrius KUDŽMA

EFFECT OF GRAPHENE OXIDE ON THE HYDRATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATERIALS

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)



LEIDYKLA

Vilnius TECHNIKA 2020

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2015–2020.

Supervisor

Dr Rimvydas STONYS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

The Dissertation Defense Council of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Assoc. Prof. Dr Gintautas SKRIPKIŪNAS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

Members:

Prof. Dr Darius BAČINSKAS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – T 002),

Dr Agnė KAIRYTĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Dr Dominika MADEJ (AGH University of Science and Technology, Poland, Materials Engineering – T 008),

Assoc. Prof. Dr Vitoldas VAITKEVIČIUS (Kaunas University of Technology, Civil Engineering – T 002).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defense Council of Material Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 24 August 2020.**

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 23 July 2020.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at VGTU repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamas aktyvių mineralinių ir nano priedų poveikis hidrauliinių rišiklių (portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento) hidratacijai ir medžiagų su šiais rišikliais eksploatacinėms savybėms. Apžvelgiamos galimybės gerinti cementinių kompozitų savybes aktyviais mineraliniais ir nano priedais. Disertacijos tikslas – nustatyti grafeno oksido kiekio poveikį cementinių kompozitinių medžiagų, su portlandcemenčiu ir kalcio aliuminatinio cementu, mikrostruktūrai ir savybėms.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir šaltinių, autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba bei trys priedai.

Įvadiniamе skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmajame skyriuje analizuojami literatūros šaltiniai apie portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento medžiagų hidratacijos ypatumus ir aktyvių mineralinių bei nano priedų poveikį hidratacijai. Apžvelgiamos galimybės modifikuoti cementinių kompozitų struktūrą aktyviais mineraliniais ir nano priedais ir jų savybių pagerinimo būdai. Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje pateiktos naudotų medžiagų savybės, taikomi tyrimo metodai, kurie parinkti siekiant ištirti grafeno oksido kiekio įtaką portlandcemenčio tešloms, skiediniams ir ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

Trečiajame skyriuje tiriama grafeno oksido kiekio įtaka portlandcemenčio tešlos, skiedinio bei kalcio aliuminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) ir ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu hidratacijai, rišklio struktūros formavimuisi, bei jų eksploatacinėms savybėms.

Disertacijos tema yra atspausdinti keturi moksliniai straipsniai: vienas – mokslo žurnale „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazės leidinyje, turinčiame citavimo rodiklį, vienas – „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazės Conference Proceedings leidinyje ir du – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose.

Abstract

The dissertation investigates the effect of active mineral and nano additives on the hydration of hydraulic binders (Portland cement and calcium aluminate cement) and on the performance of materials with these binders. Possibilities to improve the properties of cementitious composites with active mineral and nano additives are reviewed. The aim of the dissertation is to determine the effect of graphene oxide content on the microstructure and properties of cementitious composite materials with Portland cement and calcium aluminate cement.

The dissertation consists of introductions, three chapters, general conclusions, list of literature and sources, lists of dissertation topics of the authors' scientific publications, summary in English and three appendices.

The introductory chapter deals with the research problem, the relevance of the work, describes the object of the research, formulates the aim and tasks of the work, describes the research methodology, scientific novelty of the work, practical significance of the work results, defended statements. The introduction ends with a presentation of the author's publications and presentations at conferences and the structure of the dissertation.

The first chapter analyzes the literature on the hydration characteristics of Portland cement and calcium aluminate cementitious materials and the effect of active mineral and nano additives on hydration. Possibilities to modify the structure of cementitious composites with active mineral and nano additives and ways to improve their properties are reviewed. At the end of the chapter, conclusions are formulated and the tasks of the dissertation are specified.

The second chapter presents the properties of the materials used, the applied research methods selected to investigate the influence of graphene oxide content on the physical and mechanical properties of Portland cement pastes, mortars and refractory concrete with an average content of calcium aluminate cement.

The third chapter investigates the influence of graphene oxide content on the hydration of Portland cement paste, mortar and calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) and refractory concrete with an average content of calcium aluminate cement, the formation of the binder structure, and their performance.

The subject of the dissertation is the publication of four scientific articles: one in the journal of the Clarivate Analytics Web of Science with citation index, one in the Proceedings of the Clarivate Analytics Web of Science, and two in the publication of other international databases.

Žymėjimai

Simboliai

E – Jungo modulis, GPa;
 F – jėga, N;
 f_s – redukuotas skiedinio stipris MPa;
 l – bandinio ilgis, m;
 p reikšmė – tikimybės reikšmė;
 R^2 – determinacijos koeficientas;
 R_{gn} – gniuždymo stipris, MPa;
 R_{ln} – lenkimo stipris, MPa;
 S_{pav} – savitasis paviršius, m²/kg;
 S_r – vidutinis standartinis nuokrypis;
 V/C – vandens ir cemento santykis;
 ρ – tankis, kg/m³;
 τ – ultragarso impulso sklidimo laikas, s.

Santrumpos

$\text{AH}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gibsitais);

C/O – anglies ir deguonies santykis;

$\text{C}_{12}\text{A}_7 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (majenitas);

$\text{C}_2\text{AH}_8 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;

$\text{C}_2\text{AS} - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gelenitas);

$\text{C}_2\text{ASH}_8 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (stratlingitas);

$\text{C}_2\text{S} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (belitas);

$\text{C}_3\text{A} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;

$\text{C}_3\text{AH}_6 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

$\text{C}_3\text{S} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (alitas);

$\text{C}_4\text{AF} - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (feritas);

$\text{CA} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;

$\text{CA}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (grositas);

$\text{CA}_6 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (hibonitas);

CAC – kalcio aliuminatinis cementas;

$\text{CAH}_{10} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

EDS – rentgeno spindulių mikroanalizė;

EL – elektrinis laidumas;

EXO – egzotermija;

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

GO – grafeno oksidas;

PC – portlandcementis;

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija;

TB – įprastinis ugniai atsparus betonas;

UIG – ultragarso impulso sklidimo greitis;

VCB – ugniai atsparus betonas su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu;

XRD – rentgeno spindulių difrakcija.

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas.....	1
Darbo aktualumas.....	1
Tyrimų objektas.....	2
Darbo tikslas.....	2
Darbo uždaviniai	2
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	3
Ginamieji teiginiai.....	4
Darbo rezultatų aprobavimas.....	4
Disertacijos struktūra.....	5
Padėka	5
 1. NANO PRIEDŲ PANAUDOJIMO CEMENTINĖSE MEDŽIAGOSE MOKSLINIŲ TYRIMŲ ANALIZĖ	 7
1.1. Portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento hidratacijos termodinaminiai ir cheminiai procesai	 7
1.2. Aktyvių mineralinių ir nano priedų poveikis cementinių medžiagų hidratacijai ir savybėms	 13
1.3. Grafino oksido poveikis cementiniams rišikliams	17
1.4. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	20

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR GRAFENO OKSIDU MODIFIKUOTŲ CEMENTINIŲ MEDŽIAGŲ TYRIMO METODAI.....	23
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	23
2.1.1. Cementai	23
2.1.2. Priedai	24
2.1.3. Užpildai.....	24
2.1.4. Cheminis reagentas	26
2.2. Mišinių ruošimas ir tyrimo metodai	26
2.2.1. Grafeno oksido, cemento tešlų, skiedinių ir betono mišinių ruošimas	26
2.2.2. Suspensijų tyrimo metodai.....	29
2.2.3. Cementinių mišinių tyrimo metodai.....	29
2.2.4. Betono ir skiedinio tyrimo metodai.....	31
2.3. Tyrimų rezultatų statistinis apdorojimas	32
2.4. Antrojo skyriaus išvados	32
3. GRAFENO OKSIDO POVEIKIS PORTLANDCEMENČIO IR KALCIO ALIUMINATINIO CEMENTO HIDRATACIJAI IR SAVYBĖMS	35
3.1. Grafeno oksido charakteristikos, turinčios įtakos cemento hidratacijai	36
3.2. Portlandcemenčio tešlos ir akmens tyrimų rezultatai	40
3.2.1. Grafeno oksido poveikis portlandcemenčio tešlos sklidumui	41
3.2.2. Grafeno oksidu modifikuoto portlandcemenčio tešlos egzoterminės reakcijos temperatūros tyrimai.....	41
3.2.3. Struktūros formavimosi ypatumai, naudojant ultragarso impulso greičio matavimus.....	42
3.2.4. Porų formavimosi ypatumai, esant skirtingam grafeno oksido kiekiui ...	44
3.2.5. Grafeno oksido poveikis portlandcemenčio ankstyvajam hidratacijos periodui	45
3.2.6. Grafeno oksidu modifikuoto portlandcemenčio akmens struktūros tyrimai rentgenofaziniiais ir skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos metodais	46
3.3. Grafeno oksidu modifikuoto portlandcemenčio skiedinio fizikinių ir mechaninių savybių tyrimai	48
3.4. Kalcio aliuminatinio cemento kompozicijų tyrimų rezultatai	52
3.4.1. Grafeno oksido poveikis kalcio aliuminatinio cemento ankstyvajam hidratacijos periodui	53
3.4.2. Grafeno oksido poveikis kalcio aliuminatinio cemento hidratacijos egzotermijos reakcijos temperatūrai ir ultragarso impulso greičio sklidimui ...	55
3.4.3. Grafeno oksido priedo poveikis kalcio aliuminatinio cemento akmens fazinei sudėčiai ir mikrostruktūrai	57
3.5. Grafeno oksido poveikis ugniai atsparaus betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms.....	59
3.5.1. Ugniai atsparaus betono terminio patvarumo tyrimai	62
3.5.2. Ugniai atsparaus betono atsparumo šlako poveikiui tyrimai.....	64
3.5.3. Ugniai atsparaus betono įdiegimas akmens vatos gamykloje	65
3.6. Trečiojo skyriaus išvados	66

BENDROSIOS IŠVADOS	69
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	71
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS ...	81
SUMMARY IN ENGLISH.....	83
PRIEDAI ¹	99
A priedas. Autoriaus sąžiningumo deklaracija	100
B priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje.....	101
C priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos.....	108

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Contents

INTRODUCTION	1
Problem formulation	1
Relevance of the thesis	1
Object of the thesis	2
Aim of the thesis	2
Objectives of the thesis	2
Research methodology	3
Scientific novelty of the thesis	3
Practical value of the research findings	3
Defensive statements	4
Approval of the research findings	4
Structure of the thesis	5
Acknowledgement.....	5
1. RESEARCH ANALYSIS OF THE USE OF NANO ADDITIVES IN CEMENTITIOUS MATERIALS.....	7
1.1. Thermodynamic and chemical processes of hydration of Portland cement and calcium aluminate cement.....	7
1.2. Effects of active mineral and nano additives on the hydration and properties of cementitious materials	13
1.3. Effects of graphene oxide on cementitious binders	17

1.4. Conclusions of the first chapter and formulation of the objective of the thesis	20
2. MATERIALS USED AND TEST METHODS FOR GRAPHENE OXIDE MODIFIED CEMENTITIOUS MATERIALS	23
2.1. Research materials.....	23
2.1.1. Cement	23
2.1.2. Additives	24
2.1.3. Fillers	24
2.1.4. Chemical reagent	26
2.2. Preparation of mixtures and test methods	26
2.2.1. Preparation of mixtures of graphene oxide, cement pastes, mortars and refractory	26
2.2.2. Test methods for suspensions	29
2.2.3. Test methods for cement mixtures	39
2.2.4. Test methods for refractory and mortar.....	31
2.3. Statistical processing of research results	32
2.4. Conclusions of the second chapter	33
3. EFFECT OF GRAPHENE OXIDE ON HYDRATION AND PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT AND CALCIUM ALUMINATE CEMENT MATERIALS	35
3.1. Graphene oxide characteristics affecting cement hydration	36
3.2. Results of Portland cement dough and stone research.....	40
3.2.1. Effect of graphene oxide on the spread of Portland cement dough.....	41
3.2.2. Exothermic reaction temperature studies of graphene oxide modified Portland cement dough.....	41
3.2.3. Peculiarities of structure formation using ultrasonic pulse velocity measurements	42
3.2.4. Peculiarities of pore formation at different amounts of graphene oxide	44
3.2.5. Effect of graphene oxide on the early hydration period of Portland cement.....	45
3.2.6. Investigations of graphene oxide modified Portland cement stone structure by X-Ray diffraction and scanning electron microscopy methods	46
3.3. Investigations of physical and mechanical properties of graphene oxide modified Portland cement mortar	48
3.4. Results of calcium aluminate cement compositions research.....	52
3.4.1. Effect of graphene oxide on the early hydration period of calcium aluminate cement	53
3.4.2. Effect of graphene oxide on the hydrothermal exothermic reaction temperature and ultrasonic pulse velocity propagation of calcium aluminate cement	55

3.4.3. Effect of graphene oxide additive on the phase composition and microstructure of calcium aluminate cement stone	57
3.5. Effect of graphene oxide on physical and mechanical properties of refractory	59
3.5.1. Investigations of thermal resistance of refractory concrete.....	62
3.5.2. Investigations of the effect of slag resistance on refractory concrete.....	64
3.5.3. Installation of refractory concrete in a stone wool factory.....	65
3.6. Conclusions of the third chapter.....	66
GENERAL CONCLUSIONS	69
REFERENCES	71
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	81
SUMMARY IN ENGLISH	83
ANNEXES ¹	99
Annex A. Author`s declaration of academic integrity	100
Annex B. Co-authors` agreements to provide published material in the doctoral dissertation.....	101
Annex C. Copies of scientific publications by the author on the topic of the dissertation.....	108

¹ The annexes are provided on the enclosed compact disc.

Ivadas

Problemos formulavimas

Kuriant naujus, ilgaamžius, eksploatacinėms sąlygoms patvarius betonų ir skiedinius, naudojami sintetiniai užpildai, cheminės įmaišos, efektyvūs mineraliniai priedai bei nano priedai. Iki šiol nėra vieningos nuomonės apie nano priedų poveikį cementinių rišiklių struktūrai ir savybėms bei nėra aiškus nano komponentų poveikis portlandcemenčio (PC) ir kalcio aliuminatinio cemento (CAC) hidratacijai, mikro ir nano struktūrų formavimuisi rišamųjų medžiagų kietėjimo metu ir po terminio apdorojimo aukštose temperatūrose, CAC atveju.

Darbe nagrinėjamas grafeno oksido (GO) poveikis portlandcemenčio ir CAC medžiagų struktūros modifikavimuisi, sąlygojančiam medžiagos eksploatacinių savybių pagerėjimą. Manoma, kad GO pasižymi struktūros modifikavimo savybėmis: kristalizacijos centrų formavimusi, pagreitina kristalo hidratų kiekio susidarymą ir t. t.

Darbo aktualumas

Paskutiniaisiais metais didėjantys naujų medžiagų ir jų technologijų mastai, reikalauja geresnėmis savybėmis pasižyminčių cementinių statybinių medžiagų

(klijai, skiediniai, betonai ir kt.). Cementinių medžiagų pagrindinių ir specifinių savybių gerinimui gali būti naudojami nano priedai, vienas iš kurių – grafeno oksidas.

Paskutiniaisiais metais smarkiai padidėjo nano medžiagų gamybos kiekiai, bei jų panaudojimo galimybės. Naudojant nano priedus cementinėse kompozitinėse medžiagose, atsiranda galimybė reguliuoti cemento hidratacijos procesą, medžiagos mikro ir nano struktūros formavimąsi, gauti ilgaamžiškumu pasižyminčias medžiagas (didesnis atsparumas aukštai temperatūrai, cheminiam poveikiui, padidintos mechaninės ir fizikinės savybės ir kt.).

Kuriant naujos kartos kompozitines medžiagas, gerinamos ne tik jų savybės, bet ir sprendžiami tokie uždaviniai, kaip cemento kiekio mažinimas, antrinis žaliavų panaudojimas, o tai prisideda prie klimato kaitos proceso mažinimo.

Tyrimų objektas

Grafeno oksido priedu modifikuotos cementinės kompozitinės medžiagos su portlandcemenčiu ir kalcio aluminatiniu cementu.

Darbo tikslas

Nustatyti mažo oksidacijos laipsnio grafeno oksido kiekio poveikį cementinių kompozitinių medžiagų su portlandcemenčiu ir kalcio aluminatiniu cementu hidratacijai, struktūrai ir savybėms.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti mažo oksidacijos laipsnio (C/O – 4:1) grafeno oksido, tinkančio kompozicijų su portlandcemenčiu ir kalcio aluminatiniu cementu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) modifikavimui, struktūros charakteristikas.
2. Nustatyti grafeno oksido kiekio įtaką portlandcemenčio ir kalcio aluminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) hidratacijai bei jų cementinio akmens mikrostruktūros formavimuisi.
3. Priklausomai nuo grafeno oksido kiekio, nustatyti skiedinio su portlandcemenčiu ir ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aluminatinio cemento kiekiu, savybes.

4. Nustatyti grafeno oksido kiekio įtaką ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aluminatinio cemento kiekiu savybėms po terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C, 1200 °C temperatūrose.

Tyrimų metodika

Disertacijoje taikomi standartiniai tyrimo metodai. Pagrindinės portlandcemenčio tešlos ir skiedinio savybės bei ugniai atsparaus betono savybės šiame darbe buvo nustatomos taikant standartinius tyrimo metodus. PC ir CAC medžiagų struktūros tyrimams buvo taikyti skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), rentgeno spindulių mikroanalizė (EDS), elektrinio laidumo (EL), ultragarso sklidimo greičio (UIG), kalorimetrijos, egzotermijos (EXO) tyrimų ir rentgenografinės analizės metodai (XRD). Cementinių medžiagų (cemento tešlos, skiedinio, ugniai atsparaus betono) savybių tyrimams taikyti standartizuoti tyrimų metodai, skirti sklidumui, tankiui, ultragarso impulso sklidimo greičiui, gniuždymo ir lenkimo stipriams nustatyti. GO savybėms nustatyti buvo taikyti Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR), Ramano spektroskopija, elektrochemijos ir šviesos sugerties tyrimai.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Nustatytas mažo oksidacijos laipsnio (C/O – 4:1) grafeno oksido priedo poveikis portlandcemenčio ir kalcio aluminatinio cemento hidratacijai ir cementinio akmens mikrostruktūros formavimuisi. Tai naujos teorinės žinios, kurios leidžia pagrįsti mažo oksidacijos laipsnio grafeno oksido panaudojimą cementinėse medžiagose, kaip jų savybes gerinantį priedą.
2. Nustatyta, kad mažo oksidacijos laipsnio grafeno oksido priedas padidina skiedinio su portlandcemenčiu ir ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aluminatinio cemento kiekiu ir šamoto užpildu fizikines ir mechanines savybes.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Remiantis tyrimų rezultatais, buvo parinktos grafeno oksido priedu modifikuotos skiedinio su portlandcemenčiu, kurį galima naudoti civilinėje statyboje, bei ug-

niai atspausaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu, kurį galima pritaikyti įvairios paskirties šiluminių agregatų išklojų įrengimui, sudėtys.

Ginamieji teiginiai

1. Mažo oksidacijos laipsnio (C/O – 4:1) grafeno oksido priedas yra tinkamas kompozicijų su portlandcemenčiu ir kalcio aliuminatinio cementu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) modifikavimui bei turi įtakos hidratacijos procesui ir struktūros formavimuisi.
2. Grafeno oksido priedas gerina technologines, fizikines ir mechanines skiedinio su portlandcemenčiu ir ugniai atspausaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu savybes.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema yra atspausdinti keturi moksliniai straipsniai: vienas – mokslo žurnale „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazės leidinyje, turinčiame citavimo rodiklį, vienas – „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazės Conference Proceedings leidinyje ir du – kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti aštuoniose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- 13-ojoje tarptautinėje konferencijoje „*Modern Building Materials, Structures and Techniques*“ 2019 m., Vilniuje;
- 27-ojoje tarptautinėje konferencijoje „Scientific and Technological Conference of Latvian Concrete Association“ 2018 m, Ryga, Latvijoje;
- 10-ojoje tarptautinėje konferencijoje „*Refractories, Furnaces and Thermal Insulation*“ 2018 m. Jasna, Slovakijoje;
- 21-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „*Mokslas – Lietuvos ateitis*“ 2018 m. Vilniuje;
- 20-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „*Mokslas – Lietuvos ateitis*“ 2017 m. Vilniuje;
- 19-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „*Mokslas – Lietuvos ateitis*“ 2016 m. Vilniuje;
- Tarptautinėje konferencijoje „*International Conference of Refractory and Metallurgy*“ 2016 m., Maskva, Rusijos Federacija.
- 2-ojoje tarptautinėje konferencijoje „*Innovative Materials, Structures and Technologies*“ 2015 m., Ryga, Latvijoje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir šaltinių, autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba bei priedai.

Darbo apimtis yra 100 puslapių, neskaitant priedų, tekste panaudoti 35 paveikslai ir 13 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudoti 147 literatūros šaltiniai.

Padėka

Disertacijos autorius nuoširdžiai dėkoja Vilniaus Gedimino technikos universiteto Statybinių medžiagų instituto mokslininkams už brandžias mokslines idėjas, išvalgas, rekomendacijas, lyderystę bei motyvaciją visu disertacinio darbo rengimo metu. Autorius dėkingas doc. dr. Gintautui Skripkiūnui, doc. dr. Vitoldui Vaitkevičiui už ekspertinį darbo vertinimą bei svarias rekomendacijas, o taip pat kolegei Zinai Paplauskienei už geranoriškumą, atkaklumą ir profesionalumą atliekant eksperimentinius tyrimus.

Už kantrybę ir nuolatinį palaikymą, visu doktorantūros studijų metu, autorius nuoširdžiai dėkingas žmonai, tėvams bei draugams.

Nano priedų panaudojimo cementinėse medžiagose mokslinių tyrimų analizė

Šiame skyriuje analizuojami literatūros šaltiniai apie nano priedų naudojimą cementinėse medžiagose. Nagrinėjamas įvairių priedų poveikis hidraulinių rišiklių (portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento) hidratacijai ir medžiagų su šiais riškliais eksploatacinėms savybėms. Apžvelgiamos galimybės gerinti cementinių kompozitų savybes aktyviais mineraliniais, mikro ir nano priedais.

Skyriaus tematika paskelbti keturi autoriaus (su bendraautoriais) straipsniai (Kudžma *et al.*, 2019a; Kudžma *et al.*, 2019b; Kudžma *et al.*, 2015; Žurauskienė *et al.*, 2015).

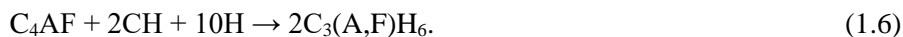
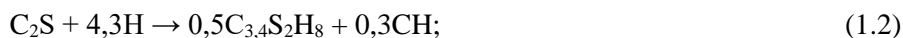
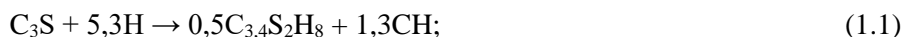
1.1. Portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento hidratacijos termodinaminiai ir cheminiai procesai

Efektyvių nano priedų panaudojimas cementinėse medžiagose gali padėti spręsti naujų kompozitinių medžiagų kūrimo uždavinius (Mori *et al.*, 2019). Literatūros

analizė rodo, kad nano priedų panaudojimas gali keisti cementinių medžiagų hidrataciją ir dėl to turėti teigiamą poveikį tos medžiagos mechaninėms ir fizikinėms savybėms (Atahan *et al.*, 2016; Boris *et al.*, 2016; Brzozowski *et al.*, 2017; Da Luz *et al.*, 2015; Gawlicki *et al.*, 2010; Sokolov ir Kievsky 2005). Šiame darbe pagrindinis dėmesys skiriamas medžiagoms, kuriose naudojamas portlandcementis arba kalcio aluminatinis cementas. Nano priedai turi įtakos šių cementų hidratacijos procesui, įtakoja naujų kristalizacijos centrų formavimąsi skirtinguose šio proceso etapuose. Todėl svarbu aptarti minėtų cementų hidratacijos ypatumus.

Portlandcemenčio hidratacija yra cheminių reakcijų, vykstančių tarp klinkerio mineralų, kalcio sulfato ir vandens procesas (Jansen *et al.*, 2012). Dėl to cementinė tešla rišasi, kietėja ir įgauna mechanines savybes (Jansen *et al.*, 2012; Juiland *et al.*, 2012).

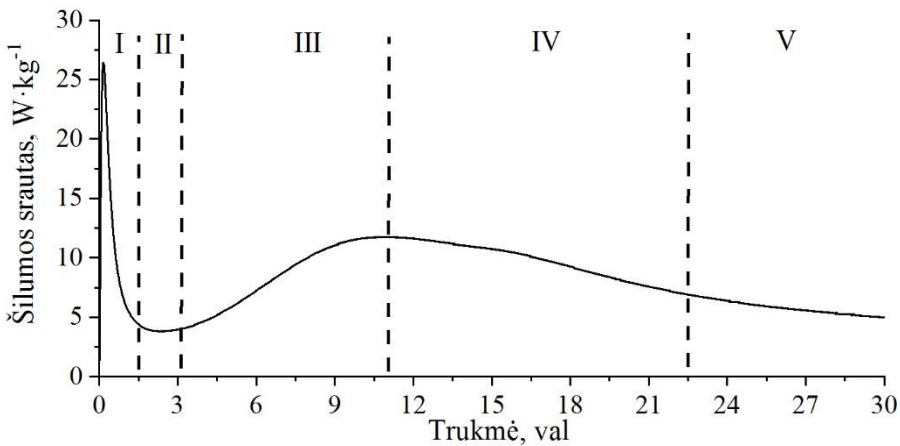
Hidratacijos metu vykstančios reakcijos apibūdinamos pagrindinėmis portlandcemenčio klinkerio mineralų stochiometrinėmis reakcijomis (X. Y. Wang *et al.*, 2010):



Pirminės reakcijos procesas prasideda cementą sumaišius su vandeniu, kurio metu prasideda šilumos išsiskyrimas (Stephan *et al.*, 2008) bei tolimesnės reakcijos, kurios yra apibūdinamos 5 stadijomis (Jansen *et al.*, 2012; Taylor, 1997; Zhang *et al.*, 2016): I – pirminės reakcijos; II – indukcinis periodas; III – greitėjimo periodas; IV – lėtėjimo periodas ir V – besitęsiančių lėtai vykstančių reakcijų periodas (1.1. pav).

Kiekviena iš hidratacijos stadijų charakterizuojama šiais vykstančiais procesais:

- pirminės reakcijos periodas (I etapas) prasideda kai vanduo sumaišomas kartu su cementu ir yra charakterizuojamas Na^+ , K^+ , Ca_2^+ , SiO_4^{4-} , OH^- , SO_4^{2-} jonų išsiskyrimu (Ylmen *et al.*, 2009; Pelletier *et al.*, 2010). Po cemento sąlyčio su vandeniu prasideda C_3A ir C_4AF mineralų hidratacija. C_3A hidratacijos greitis yra didžiausias, bet C_3S ir C_3A hidratacija prasideda panašiu greičiu, ir greitis yra daug didesnis nei C_2S ir C_4AF hidratacijos;



1.1 pav. Išsiskyrusios šilumos srautas portlandcemenčio tesloje priklausomai nuo laiko
Fig. 1.1. Heat evolution curves for Portland cement deperndig on the time

- portlandcemenčio hidratacijos indukcinio periodo metu (II etapas) vyksta etringito formavimasis ir, priklausomai nuo kalcio sulfato kiekio tirpale, šis periodas gali tęstis iki kelių valandų (Bullard *et al.*, 2011; Jansen *et al.*, 2012). Mineralų hidratacijos reakcijos vyksta lėtai ir dėl to išsiskiria mažas šilumos kiekis;
- po indukcinio periodo prasideda hidratacijos reakcijos greitėjimo periodas (III etapas), kurio metu išsiskiria didžiausias šilumos kiekis. Šis periodas lemia galutinį skirtingų cemento mineralų kiekį ir ankstyvojo stiprio vystymąsi (Mostafa *et al.*, 2005). Susidaro didelis kalcio hidrosilikatų kiekis, dėl staiga išaugusio C_3S hidratacijos greičio (Snelson *et al.*, 2008). Intensyvus CH susidarymas taip pat sutampa su trikalčio silikato hidratacija. Jo kiekis smarkiai išauga pasibaigus hidratacijos greitėjimo periodui ir jo susidarymo greitis sulėtėja, kai didžioji dalis mineralų jau hidratavę;
- po hidratacijos reakcijos greitėjimo periodo seka sulėtėjimo (IV etapas) ir besitęsiantis, lėtai vykstantis reakcijų periodas (V etapas). Vandens difuzija link nehidratuotų cemento dalelių branduolių bei kietėjimo ir hidratacijos procesai sulėtėja dėl sumažėjusio cemento akmens poringumo (Bullard *et al.*, 2011; Mostafa *et al.*, 2005). CH ir C–S–H formavimasis tęsiasi, tačiau reakcijos greitis sulėtėjęs dėl išorinių produktų augimo. Išskiriamas šilumos kiekis yra sumažėjęs, lyginant su hidratacijos greitėjimo periodu išskirtu šilumos kiekiu.

Cemento hidratacijos procesas priklauso nuo daugelio veiksnių (Cetin *et al.*, 2016):

- cemento klinkerio fazinės sudėties;
- cemento dalelių dydžio pasiskirstymo ir savitojo paviršiaus ploto (cemento smulkumo);
- vandens ir cemento santykio (V/C);
- rišimosi ir kietėjimo temperatūros;
- cheminių įmaišų kiekio ir rūšies (pvz., cheminės įmaišos skirtos pagreinti ar sulėtinti hidrataciją);
- aktyvių mineralinių priedų kiekio ir rūšies (pvz., šlakas, pelenai ir kt.).

Dėl to aktyvūs mineraliniai, mikro ir nano priedai turi įtakos cemento hidratacijos procesui. Tiriant priedų įtaką hidratacijai, svarbu įvertinti kaip šie priedai turi įtakos atskiroms hidratacijos stadijoms ir tai yra plačiai tiriama ir aprašoma pvz., tokiose autorių publikacijose kaip: Hesse *et al.* (2011), Palou *et al.* (2016) ir Wongkeo *et al.* (2019).

Kalcio aluminatinio cemento hidratacija yra panaši į portlandcemenčio ir lydimą tais pačiais hidratacijos etapais: po sąlyčio su vandeniu pradeda tirpti cemento mineralai, išsiskiria Ca^{2+} bei $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$ jonai tol, kol tirpale pasiekama pusiausvyra; tada vyksta indukcinis periodas, kurio metu formuojasi kristalo hidratų užuomazgos; vėliau susidaro kristalo hidratai ir cementas pradeda kietėti (Antonovič *et al.*, 2013).

Kalcio aluminatinio cemento hidratacijos metu, vandens terpėje, vyksta įvairios cheminės reakcijos, kuriose dalyvauja cemento mineralai, pasižymintys skirtingu cheminiu aktyvumu (1.1 lent.).

1.1 lentelė. Kalcio aluminatinių cemento mišinių su vandeniu cheminis aktyvumas (Parr *et al.*, 2006)

Table 1.1. Chemical activity of calcium aluminate cement mixtures with water (Parr *et al.*, 2006)

	Mineralai				
Rodikliai	C_3A	C_{12}A_7	CA	CA_2	CA_6
C/A	3,0	1,7	1,0	0,5	0,2
Cheminis aktyvumas ($t = 20 \pm 1$ °C)	Labai greitas	Greitas	Lėtas	Labai lėtas	Nėra

Skirtingai nei portlandcemenčio, kurio hidratacijos produktai nepriklauso nuo proceso trukmės ir temperatūros, kalcio aluminatinio cemento tešloje hidratacijos proceso metu susidaro įvairių kristalo hidratų ir amorfinių fazių, atsižvel-

giant į aplinkos temperatūrą (Goberis ir Antonovič 2007; Parr *et al.*, 2006). CA mineralo hidratacijos eigos priklausomybė nuo aplinkos temperatūros pateikta 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Cemento mineralo CA hidratacijos eiga (Nishikawa 1984)

Table 1.2. Process of hydration of the cement mineral CA (Nishikawa 1984)

Temperatūra, °C	Hidratacijos reakcijos
< 10	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
10–27	$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$ (gelis) $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
> 27	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$ (gelis)
f (temperatūra + trukmė)	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$ $3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3$ (gibsitais) + 9H

Panašiai vyksta ir CA_2 , ir $C_{12}A_7$ mineralų hidratacija, bet reakcijų greitis atitinka 1.1 lentelės duomenis.

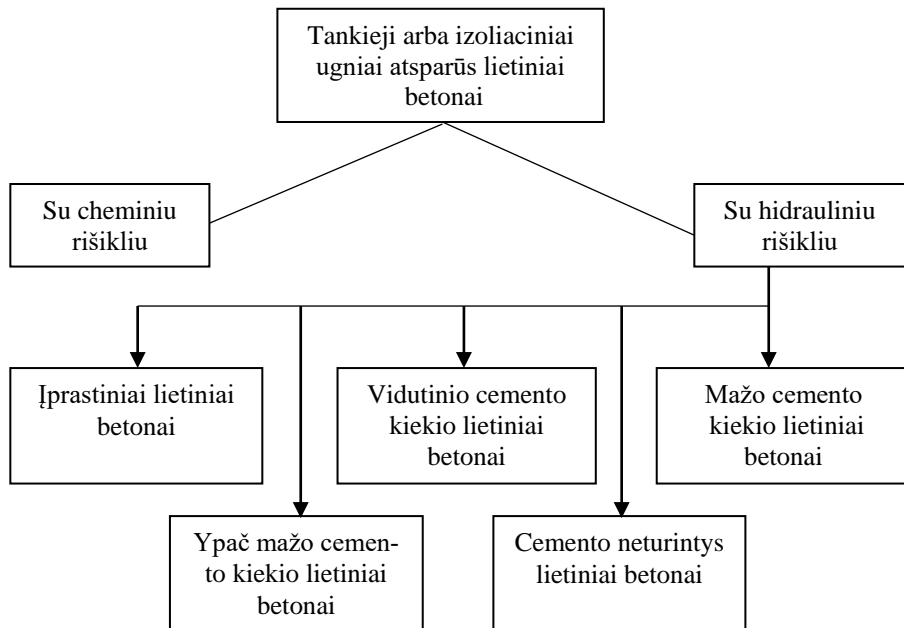
Kadangi CAC plačiai naudojamas ugniai atspariose medžiagose, svarbu žinoti, kas vyksta kaitinimo metu tokioje medžiagoje: kaip vyksta dehidratacijos procesas ir aukštatemperatūriai mineralų virsmas. Autoriai George (1994) ir Wohrmeyer *et al.* (1999) nurodo, kad kaitinant CAC akmenį, iš jo pašalinama laisvasis bei fiziniais ir cheminiais ryšiais sujungtas vanduo ir dehidratacija vyksta pagal tokią schemą:



Autorius Cardoso *et al.* (2004) nurodo, kad pirmiausia 100 °C temperatūroje dehidratuoja gelinis AH_3 ; CAH_{10} dehidratuoja 120 °C, 170–195 °C temperatūros intervale dehidratuoja C_2AH_8 ; 210–300 °C – amorfinis AH_3 (gibsitais) ir 240–370 °C – C_3AH_6 . 500–800 °C temperatūrose susidaro $C_{12}A_7$, o pakėlus temperatūrą iki 1000 °C įvyksta cemento mineralų persikristalizacija į CA ir CA_2 (Martinovic *et al.*, 2012).

Plačiai paplitę pramonėje ugniai atsparūs betonai su cemento rišikliu, pagal EN 1402-1:2004 standartą, gali būti tankūs ir izoliaciniai bei skirstomi į įprastinius arba į betonius su plastikliu (deflokuliantu). Standarte pateikiama betonų klasifikacijos schema (1.2 pav.) Betonai su sumažintu cemento kiekiu (vi-

utinio cemento kiekio, mažo cemento kiekio ir ypač mažo cemento kiekio) pasižymi geresnėmis terminėmis, mechaninėmis ir kt. savybėmis, palyginus su įprastinių betonų (cemento kiekis > 20 %) savybėmis. Šių tipų betonuose tai buvo pasiekta naudojant efektyvius ultradispersinius priedus – SiO_2 mikrodulkes, reaktyvųjį aliuminio oksidą ir kt.



1.2 pav. Tankiųjų ir izoliacinių betonų klasifikavimo schema pagal EN 1402-1:2006 standartą

Fig. 1.2. Classification scheme for dense and insulating concrete according to EN 1402-1: 2006

Parenkant ugniai atsparią medžiagą šiluminių įrenginių konstrukcijai, reikia žinoti apkrovų poveikį, tenkantį medžiagai eksploatacijos metu, ir atitinkamai suderinti su medžiagos charakteristikomis (Feuerfeste... 1989) (1.3 lentelė).

Ugniai atsparios medžiagos dažnai suyra dėl to, kad jas vienu metu gali veikti keletas neigiamų veiksnių: aukšta temperatūra, abrazyvinis kietųjų dalelių srautas, dujinės ir skystosios būklės lakiosios cheminės medžiagos ir iš kuro atliekų susidarantis lyddas, jo garai ir kt. Todėl, modifikuojant tokias medžiagas, stengiamasi pagerinti savybes svarbias tam tikroms eksploatacijos sąlygoms. Pavyzdžiui, biokuro ar kt. alternatyvaus kuro deginimo įrenginiams svarbus aukštas naudojamų betonų šarminis atsparumas, mechaninės charakteristikos ir terminis patvarumas. Todėl parenkant betono sudėtis su cemento rišikliu ir įvairiais efektyviais mineraliniais priedais, tikimasi kontroliuoti hidratacijos, dehid-

ratacijos ir sukepimo procesus medžiagose ir pasiekti reikalingas eksploatacines savybes.

1.3 lentelė. Ugniai atsparių medžiagų charakteristikos (Feuerfeste... 1989)

Table 1.3. Characteristics of refractory materials (Feuerfeste... 1989)

Terminės	Atsparumas ugniai, stipris gniuždant aukštose temperatūrose, minkštėjimas po apkrova, stipris lenkiant aukštose temperatūrose, valkšnumas po apkrova, šiluminis plėtimasis, terminis patvarumas, tiesinių dydžių keitimasis
Šiluminės	Šiluminis laidumas, šilumos talpa, temperatūrinis laidumas
Mechaninės, fizikinės	Stipris gniuždant, stipris lenkiant, atsparumas dilimui, tankis, poringumas, laidumas dujoms
Cheminės	Cheminė sudėtis, mineraloginė sudėtis, atsparumas šlakams, dujoms bei garams

1.2. Aktyvių mineralinių ir nano priedų poveikis cementinių medžiagų hidratacijai ir savybėms

Naudojami įprastiniai betonai, nesvarbu ar jų sudėtyje yra portlandcemenčio, kalcio aluminatinio cemento ar kitokios hidraulinės rišamosios medžiagos, agresyviose sąlygose susiduria su ilgalaikiškumo problemomis. Prie skirtingų sąlygų įvairūs faktoriai (temperatūrų skirtumai, šarminė ar rūgštinė aplinka, didelės ir nepastovios apkrovos, drėgmė ar kiti aplinkos veiksniai) veikia skirtingai ir dažniausiai nepalankiai tam betonui. Kaip buvo paminėta aukščiau, į betono sudėtis dažniausiai yra dedami įvairūs priedai, kurie gerina medžiagos savybes. Dažniausiai yra naudojami cheminiai ir aktyvūs mineraliniai priedai, įvairios industrinės atliekos ir, paskutiniaisiais metais vis populiarėjantys dėl savo savybių efektyvūs mikro ir nano priedai (Huiting *et al.*, 2018).

Nano priedai gali žymiai pagerinti cementinių medžiagų mechaninį stiprį, skatindami cemento hidratacijos procesą dėl didelio paviršiaus ploto ir reaktyvumo (Raki *et al.*, 2010; Sato ir Beaudoin 2011; Senff *et al.*, 2009). Todėl nano dalelės gali būti naudojamos kaip struktūrą formuojantys ir modifikuojantys priedai, kurie turi įtakos struktūros morfologijai ir hidratacijos mechanizmui. Tokių priedų veikimo mechanizmas gali būti skirtingas: gali dalyvauti hidratacijos reakcijoje, gali veikti kaip kristalizacijos centrai bei užpildyti tuštumas padidinant medžiagos tankį. Autorius Chernishov *et al.* (2020) nurodo skirtingų aktyvių nano ir mikro priedų veikimo mechanizmą (1.4 lentelėje).

Efektyvių mineralinių ir nano dalelių modifikuojantis procesas pasireiškia įvairiose stadijose po cementinės kompozicijos sumaišymo su vandeniu ir yra sustiprinamas naudojant plastifikuojančias įmaišas bei papildomas apdorojimo priemones (terminis apdorojimas, presavimas ir kt.) (Chernishov *et al.*, 2020).

1.4 lentelė. Nano, ultra ir mikro dydžio dispersijos modifikatoriai ir jų veikimo mechanizmas (Chernishov *et al.*, 2020)

Table 1.4. Modifiers of nano-, ultra-, and micro-sized levels of dispersion and their mechanism of action (Chernishov *et al.*, 2020)

Nr.	Sistemos tipas	Pavadinimas ir cheminė sudėtis	Dalelių dydis ir morfologija	Veikimo mechanizmas
1	2	3	4	5
1	Nano sistemos	Nano silika, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\varnothing = 5\text{--}10\text{ nm}$, sferinės dalelės	(1) Tiesioginis cheminis nano dalelių dalyvavimas nevienalyčiuose hidratuotų junginių fazių formavimo procesuose;
2		Zolis, $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\varnothing = 30\text{--}50\text{ nm}$, sferinės dalelės	
3		Sintetinis montmorilonitas, $(\text{Na}, \text{Ca})_0,3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\sim 5\text{--}10\text{ nm}$, šešiakampės plokštelės	
4		Chrizotilo nanovamzdeliai, $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$	$\varnothing = 25\text{--}50\text{ nm}$, $l = 100\text{--}700\text{ nm}$, vamzdelio struktūra	(2) Katalizinis nano dalelių vaidmuo naujos fazės augime
5		Anglies nanovamzdeliai, anglies kiekis $\sim 99\%$	$\varnothing = 2\text{ nm}$, $l = 200\text{ nm}$, grafito vamzdeliai	Didina tankį ir keičia medžiagos struktūros poringumą
6		Ceolitas, $\text{Si}/\text{Al} = 1,3\text{--}1,5$	$\varnothing = 0,8\text{--}1,2\text{ nm}$, $l = 200\text{ nm}$, tinklinė struktūra	

1.4 lentelės pabaiga

1	2	3	4	5
7	Ultradispersinė sistema	Vandenyje tirpaus fullereno analogas „Asralen-S“, anglies kiekis ~ 99 %	Vidutinis klas-terio dydis – 300 nm, vam-zdelio struktūra	(1) Didina struktūros tankį; (2) Nauji kristalizacijos centrai
8		Mikro silika, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	~ 100–300 nm	
9	Mikrodispersinė sistema	Natūralus montmoriloni-tas, $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	< 1 μm , sloksniuota struktūra	Nauji kristalizacijos centrai
10		Šungitas, C – 60–70 %; pelenai – 30–40 %; SiO_2 – 35–50 %; Al_2O_3 – 10–25 %	0,1–10 μm , į grafitą panašūs rutuliukai	

Modifikuojant portlandcemenčio hidratacijos procesą, amorfinės SiO_2 mikrodulkės (MS) reaguoja su portlanditu, kuris susidaro portlandcemenčio hidratacijos metu, ir tuomet susidaro papildomi kalcio hidro silikatai (C–S–H), kurie pagerina cemento matricos stiprumines savybes (Korpa *et al.*, 2008; Pane *et al.*, 2005). Autorius Kuzielova *et al.* (2019) nurodo jog MS dalelės, nežiūrint į pucolanines reakcijas, veikia kaip užpildas ir kaip kristalizacijos centrai, skatinantys nevienalytį kristalų susidarymą ir tokiu būdu pagreitindami hidrataciją. Palyginus su standartine portlandcemenčio tešla, tešloje su MS, C–(A–)S–H fazės susidaro žymiai daugiau. Taip pat pagreitėja etringito susidarymas, o tai kartu su C–(A–)S–H formavimusi dalelių paviršiuje, paaiškina trumpesnę indukcinį periodą (Kuzielova *et al.*, 2019). Vėliau, vykstant pucolaninėms reakcijoms, sumažėja Ca^{2+} ir OH^- jonų koncentracija porų tirpale, dėl CH sunaudojimo suintensyvėja hidratacijos reakcijos, vykstančios cemento dalelių paviršiuje. Papildomi hidratacijos produktai sumažina cemento akmens poringumą, palyginus su kontroline cemento kompozicija.

Kompozicijose su CAC, MS reguoja su CAH_{10} ir C_2AH_8 hidratais, susidarant skirtingiems hidratams su kintamu Ca, Al, Si santykiu, pvz.: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – stratlingitas (Ding *et al.*, 1995).

Nurodoma (Blankenhorn *et al.*, 1994; Lee ir Hong 1986; Miller ir Moslemi 1991), kad egzistuoja ryšys tarp cemento hidratacijos charakteristikų ir medžiagos gniuždymo stiprio. Pavyzdžiui, autoriaus Min *et al.* (2000) darbe modifikuojant cementą cheminėmis įmaišomis, sutrumpėja hidratacijos indukcijos laikas ir padidėja galutinis produktų gniuždymo stipris. Autorius Boris *et al.* (2016) panaudojo anglies pluošto priedą su CAC ir ištyrė jo poveikį hidratacijai. Tyrimas parodė, kad anglies pluošto priedas paveikė CAC hidrataciją: padidėja šilumos išsiskyrimas, o indukcijos periodas sutrumpėja. XRD rodo, kad anglies priedas nesukelia hidratų sudėties pokyčių; tačiau jis veikia hidratų kristališkumą. Autorius Boris *et al.* (2016) nustatė, kad aplink anglies pluoštą susidarė didesnio tankio struktūra ir iki 30 % padidino kalcio aluminatinio cemento akmens mechanines savybes.

Įprastinio portlandcemenčio (OPC) mechaniniam stipriui pagerinti buvo naudojami įvairūs nano priedai, tokie kaip nano- TiO_2 (Zhang *et al.*, 2015), nano- Fe_2O_3 (Nazari *et al.*, 2010), nano- SiO_2 (Jo *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2004) ir nano- Al_2O_3 (Barbhuiya *et al.*, 2014; Nazari ir Riahi 2011). Pavyzdžiui, autorius Zhang *et al.*, (2015) pabrėžė, kad nano- TiO_2 padidino OPC skiedinio stiprį, paspartindamas cemento hidrataciją ir sumažindamas porų dydį. Autorius Li *et al.*, (2004) ištyrė OPC skiedinius su 3, 5 ir 10 % nuo bendros kompozito masės, nano- SiO_2 arba nano- Fe_2O_3 mechanines savybes 7-ąją ir 28-ąją kietėjimo parą. Įrodyta, kad nano- SiO_2 veikė ne tik kaip užpildas, bet ir kaip pucolaninės reakcijos, hidratacijos metu, skatintojas ir cemento skiedinio mechaninių savybių gerintojas. Autoriai Barbhuiya *et al.* (2014) nustatė, kad nano- Al_2O_3 priedas pagreitina egzotermijos pirmosios smailės pasirodymą ir padidina OPC mechanines savybes. Autorius Wang *et al.*, (2013) padidino įprastinio portlandcemenčio lenkimo stiprį ~ 58 % ir sumažino cementinio kompozito poringumą ~ 21 % panaudojus daugiasluoksnius anglinius nano vamzdelius (MWCNT). Autorius Skripkiūnas *et al.*, (2019) padidino portlandcemenčio kompozito gniuždymo stiprį 14,7 % pridėjus 2 % MWCNT priedo. Panašius rezultatus, panaudojus anglinius nano vamzdelius (CNT), pranešė autorius Siddique ir Mehta, (2014). Portlandcemenčio kompozite pridėjus 1 % nano vamzdelių, padidėjo kompozito gniuždymo stipris ~ 35 % ir sumažėjo poringumas, todėl mikrostruktūra tapo tankesnė nei kontrolinių bandinių. Identiški priedai gali būti naudojami ir su CAC, siekiant pagerinti jo savybes.

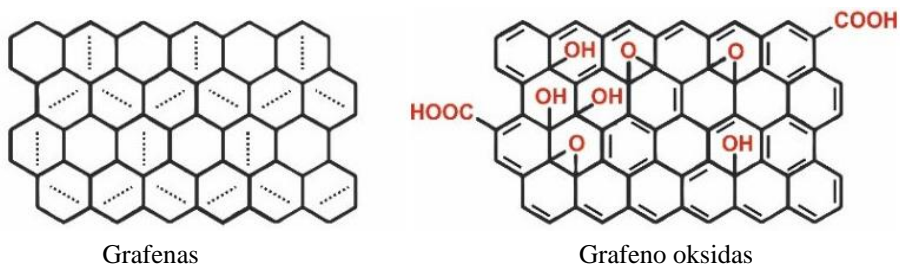
Skirtingai nei PC atveju, naudojant priedus, gali susiformuoti stabilūs hidratacijos produktai (C_3AH_6 ir AH_3), o CAC atveju, sulėtėti metastabilių hidratacijos fazių (pvz., CA, CAH_{10} , C_2AH_8) formavimasis (Pacewska *et al.*, 2009; Pacewska *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2012). Reikia pažymėti, kad CAC hidratacijos

matricos struktūra yra labai sudėtinga ir ją lemia ne tik naudojami priedai, bet ir kietėjimo temperatūra, hidratacijos laikas, drėgmė ir pH (Hidalgo *et al.*, 2009; Pacewska *et al.*, 2011; Scrivener ir Capmas 1998; Taylor 1998). CAC hidratacijos kontrolei naudojami įvairūs mikro ir nano priedai. Autorius Junhong *et al.* (2018) nustatė, kad nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sutrumpina CAC hidratacijos indukcijos periodą ankstyvame etape ir pagreitina CAC bandinių hidratacijos procesą. CAC kristalizacijos procesas ypač pagreitėja, pridėjant 1 % nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ priedas turi poveikį mažesnių hidratų kristalų susidarymui ir tankesnės rišiklio mikrostruktūros formavimuisi. Autorius Pacewska *et al.* (2013) nustatė, kad aliuminio silikatinė katalizatoriaus atlieka, priklausomai nuo temperatūros, keičia CAC hidratacijos procesą. Toks priedas greitina cemento kietėjimą ir padidina stiprumines medžiagos savybes.

1.3. Grafeno oksido poveikis cementiniams rišikliams

Nano priedai skirstomi pagal jų struktūrą: erdviniai nano priedai (grafitas, silicis), plokštuminiai priedai (grafenai, maksenai (MXene)) (Prasad *et al.*, 2020), pluoštiniai priedai (nano vamzdeliai, įvairūs pluoštai) ir bedimenciniai priedai (fulerenai,) (Bulatova 2011, Nasibulin *et al.*, 2009). Tokie priedai pirmiausiai buvo pradėti naudoti kartu su portlandcemenčiu (Haibin *et al.*, 2017), bet dabar yra naudojami su įvairiais hidrauliniiais ir cheminiais rišikliais.

Grafenas yra vieno atomo storio, 2 dimensijų anglies plokštelės, kurios sudaro korio struktūrą (1.3 pav.).



1.3 pav. Tipinis grafeno ir grafeno oksido vaizdas (Tadyszak *et al.*, 2018)

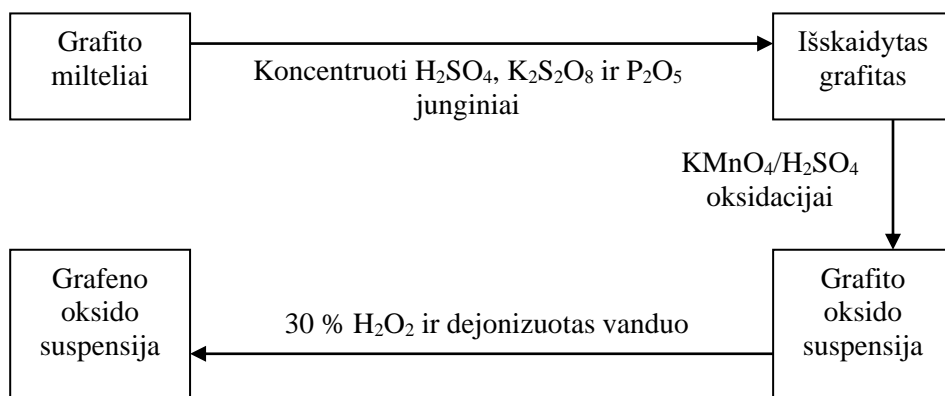
Fig. 1.3. Typical view of graphene and graphene oxide (Tadyszak *et al.*, 2018)

Įrodyta, kad ji turi daug pageidaujamų savybių, tokių kaip didelis mechaninis stipris (Lee *et al.*, 2008), elektrinis laidumas (Kuilla *et al.*, 2010), pasižymi molekulinio barjero gebėjimais (Cui *et al.*, 2016) ir kitomis puikiomis savybėmis. Dėl šių priežasčių buvo atlikta daugybė mokslinių tyrimų įterpiant grafeną į

cementines kompozicijas, kad būtų galima sukurti geresnių savybių kompozitus (Sun *et al.*, 2006).

GO turi panašią struktūrą kaip grafenas (1.3 pav.), tačiau joje taip pat yra hidroksilo ($-OH$), alkoksilo ($C-O-C$), karbonilo ($C=O$), karboksirūgšties ($-COOH$) ir kitų funkcinių grupių, kurių pagrindą sudaro deguonis (Pendolino ir Armata, 2017). Neįskaitant labai efektyvios ir lengvos sintezės (Yu *et al.*, 2016), šios deguonimi prisotintos grupės yra atsakingos už daugelį pranašumų, lyginant su grafenu, įskaitant ir lengvesnį pasiskirstymą vandeningoje terpėje (Kuilla *et al.*, 2010), ir paviršiaus padengimo galimybėmis, suteikiančiomis galimybę naudoti kompozitinėse medžiagose.

Humerio metodas (1.4 pav.) yra dažniausiai naudojamas GO sintetiniui (Eigler *et al.*, 2014; Alleadini *et al.*, 2016).



1.4 pav. Grafeno oksido paruošimo Humerio metodu schema (Alleadini *et al.*, 2016)

Fig. 1.4. Schematic diagram of Hummers method for graphene oxide preparation (Alleadini *et al.*, 2016)

Autorius Dimiev ir Tour (2014) aprašė, kad GO sintezavimas susideda iš trijų žingsnių. Pirmame etape grafitas išskaidomas į smulkias plokšteles sieros rūgšties (H_2SO_4), kalio persulfato ($K_2S_2O_8$) ir fosforo oksido (P_2O_5) pagalba (Sun ir Fugetsu, 2013). Antrame etape grafito plokštelės, naudojant kalio permanganatą ($KMnO_4$) kaip oksidatorių, paverčiamos oksiduotu grafitu (Sun *et al.*, 2015) ir trečiame etape, oksiduotas grafitas yra praplaunamas vandenilio peroksidu (H_2O_2) ir dejonizuotu vandeniu ir virsta GO plokštelėmis. Tačiau GO sintetinimo procesas daro įtaką jo galutinėms savybėms (Oh *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2011), todėl sunku tiksliai valdyti GO struktūrą ir jo oksidacijos laipsnį.

Kol kas labai mažai atlikta tyrimų su grafeno oksidu, tiriant CAC. Tačiau kai kurių autorių atlikti darbai rodo, jog GO turi teigiamą poveikį portlandcementiniam, jo hidratacijai ir mechaninėms savybėms.

Yra didelis susidomėjimas kurti GO modifikuotas struktūrines ir funkcines medžiagas, įskaitant polimero (Fang *et al.*, 2009; Liang *et al.*, 2009; Pan *et al.*, 2011; Pan *et al.*, 2012; Ramanathan *et al.*, 2008) ir cemento pagrindu pagamintus kompozitus (Chen *et al.*, 2015; Chuah *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2016; Pan *et al.*, 2015; Peyvandi *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2015). Autoriai nurodo, kad cemento tešlų ir skiedinių gniuždymo ir lenkimo stipriai gali būti pagerinti, pridedant GO (Babak *et al.*, 2014; Dreyer *et al.*, 2010; Murugan *et al.*, 2016; Shang *et al.*, 2015; Tong *et al.*, 2016;). Pastebimas poveikis pasiekiamas naudojant labai mažas GO koncentracijas – nuo 0,02 iki 1 % (nuo cemento masės). Tačiau nėra vieningos nuomonės dėl GO sąveikos su portlandcementinio dalelėmis ir hidratacijos produktais. Siūlomi tokie modeliai: 1) GO plokštelės reguliuoja hidratacijos kristalų morfologiją ir skatina į „gėles“ panašių kristalų formavimąsi (Lv *et al.*, 2013); 2) GO veikia C–S–H gelio susidarymą ir sukelia tankesnę mikrostruktūrą (Tong *et al.*, 2016); 3) GO sąveikauja su cemento dalelėmis ir suteikia palankias sąlygas C–S–H gelio formavimuisi, todėl susidaro stiprus ryšys tarp GO ir C–S–H (Babak *et al.*, 2014; Shang *et al.*, 2015). Nurodoma, kad po 28 parų cemento akmens gniuždymo stipris ir lenkimo stipris padidėja atitinkamai nuo 13 % iki 60,1 % ir nuo 14,2 % iki 90,5 %. Zhao *et al.* (2020) nurodo, jog nedideli GO kiekiai gali pagerinti portlandcementinio skiedinio gniuždymo (iki 83 % su 0,02 % GO priedu), lenkimo (iki 90 % su 0,05 % GO priedu) ir tempimo (iki 96 % su 0,02 % GO priedu) stiprius. Kai kurie tyrimų rezultatai labai skiriasi, pavyzdžiui, GO įtaka cemento tešlų poringumui (Lu *et al.*, 2017; M. Wang *et al.*, 2017; Q. Wang *et al.*, 2017). Gera žinoma, kad konstrukcinių medžiagų mikrostruktūra daugiausia lemia jų mechaninės savybės. Remiantis kitų autorių pateiktais tyrimo rezultatais (Q. Wang *et al.*, 2015), GO priedas turi reikšmingą įtaką cemento tešlų mikrostruktūrai ir kristalų morfologijai. Autorius Long *et al.* (2018a), nustatė, jog portlandcementinio, kietėjusio 28 paras, poringumas ir porų dydis sumažėjo bei padidėjo cementinio akmens tankis, pridedant 0,05 %, 0,10 % ir 0,20 % GO priedo. Paminėtame darbe teigiama, jog GO skatina jau sukietėjusios medžiagos kapiliarinių porų ir įtrūkių užpildymą nuolat susidaranciais hidratacijos produktais. Autoriai Sharma ir Kothiyal (2015) atlikus XRD tyrimus, nustatė, kad didinant GO kiekį cementinėje tešloje, pagrindinių portlandito (CH) pikų (kurie aptinkami ties 18,2°, 34,2°, 47,1° ir 50,1°), intensyvumas padidėjo. Tai rodo, jog didėja cementinės kompozicijos hidratacijos laipsnis. Long *et al.* (2018b) tiriant C–S–H fazių formavimąsi cementinėje tešloje su GO priedu, nustatė, kad mažo tankio C–S–H kiekis kompozicijoje buvo žymiai sumažėjęs, tuo tarpu didelio tankio C–S–H kiekis padidėjo, padidinus GO kiekį. Pan *et al.* (2015) atliko ce-

mentinės kompozicijos azoto absorbcijos bandymus ir nustatė, kad pridedant GO, cemento akmens porų skaičius, nuo 1 nm iki 45 nm dydžio intervale, padidėjo, o tai gali būti dėl C–S–H gelio susidarymo. Dėl skirtingų eksperimentų sąlygų, pvz., vandens / rišiklio santykio (nuo 0,29 iki 0,5) ir cemento savybių, taip pat dėl GO savybių, gaunami taip pat skirtingi efektai (Faria *et al.*, 2017; Horszczaruk *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Mohammed *et al.*, 2015; Mokhtar *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017; M. Wang *et al.*, 2016; S. Wang *et al.*, 2017; Q. Wang *et al.*, 2016).

GO gali būti lengvai išgautas iš natūralių grafito plokštelių, stipriai oksiduojant ir vėliau tirpinant. Yra žinomi keli GO gamybos būdai (Dreyer *et al.*, 2010). Pirmiau minėtuose tyrimuose modifikuoto Humerio metodu pagamintas GO daugiausia buvo naudojamas modifikuoti portlandcemenčio kompozitus. Tokiu būdu pagamintas labai oksiduotas GO paprastai turi C/O santykį 2:1 (Dreyer *et al.*, 2010). Tačiau, pagal modifikuotą Humerio metodą, galima pagaminti skirtingų oksidacijos laipsnių GO (Yuan *et al.*, 2017; Soltani ir Lee 2017). Autorius Han Lyn *et al.* (2019) nurodė, jog skirtingų oksidacijų laipsnių GO turi skirtingą struktūrą ir tai parodo Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) ir Ramano spektroskopija. Kaip parodyta (Kondakov *et al.*, 2015), GO savybės labai pasikeičia, padidėjus C/O santykiui, t. y. sumažėjus GO oksidacijos lygiui. Manoma, jog GO efektyvumas portlandcemenčio kompozituose didėja, padidėjus oksidacijos lygiui dėl daugiau deguonies turinčių funkcinų grupių. Tačiau pagal Murugano *et al.* (2016) paskelbtus rezultatus, cemento tešlų mechaninių savybių pagerėjimą taip pat galima gauti naudojant sumažintą deguonies kiekį turintį GO (rGO). Šiuo požiūriu kai kurie komerciškai prieinami GO produktai, kuriuose deguonies kiekis yra mažesnis nei daug oksiduotame GO, taip pat gali turėti didelį susidomėjimą jų panaudojimu cemento kompozituose.

Išnagrinėjus Lietuvos ir užsienio literatūrą bei komercinius įmonių katalogus GO aliumininėse cementinėse medžiagose beveik nebuvo naudojamas, todėl jo poveikis CAC nėra žinomas.

1.4. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Literatūros analizė rodo, kad įvairūs cementinio rišiklio pagrindo kompozitai, modifikuoti aktyviais mineraliniais, organiniais, neorganiniais ir cheminiais priedais, turi geresnias mechanines bei fizikines savybes.
2. Cementinio rišiklio pagrindo kompozitų eksploatacinės savybės priklauso nuo kietėjimo metu susidariusios struktūros. Literatūros analizė rodo, kad susidariusi struktūra priklauso nuo kompozito hidratacijos eigos.

Hidrataciją galima modifikuoti pridėjus mikro ir nano priedų, kurie gali veikti kaip kristalizacijos centrai, hidratacijos greitikliai ar lėtikliai.

3. Grafeno oksidas beveik nebuvo naudojamas ugniai atspariuose betonuose su CAC, tačiau atlikta nemažai mokslinių tyrimų naudojant portlandcemenčio kompozitus, kuriuose naudojamas GO priedas, kuriame C/O santykis – 2:1. Tokios struktūros GO turi poveikį PC hidratacijai ir pagerina cementinės medžiagos fizikines bei mechanines savybes. Tikslinga atlikti grafeno oksido su mažesniu oksidacijos laipsniu panaudojimo portlandcemenčiuose ir aliuminatinuose ugniai atspariuose betonuose galimybių tyrimus, įvertinant jo poveikį skirtingų cementų hidratacijai, taip pat mikrostruktūrai, bei cemento pagrindo rišiklio kompozitų savybėms.

Atsižvelgiant į literatūros analizės išvadas, darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti tokie šio darbo uždaviniai:

1. Nustatyti mažo oksidacijos laipsnio (C/O – 4:1) grafeno oksido, tinkančio kompozicijų su portlandcemenčiu ir kalcio aliuminatinio cementu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) modifikavimui, struktūros charakteristikas.
2. Nustatyti grafeno oksido kiekio įtaką portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) hidratacijai bei jų cementinio akmens mikrostruktūros formavimuisi.
3. Priklausomai nuo grafeno oksido kiekio, nustatyti skiedinio su portlandcemenčiu ir ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu, savybes.
4. Nustatyti grafeno oksido kiekio įtaką ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu savybėms po terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C, 1200 °C temperatūrose.

Naudotos medžiagos ir grafeno oksidu modifikuotų cementinių medžiagų tyrimo metodai

Šiame skyriuje aprašomos darbe naudotos medžiagos ir jų savybės bei taikyti tyrimo metodai. Skyriaus tematika paskelbti du autoriaus (su bendraautoriais) straipsniai (Kudžma *et al.* 2019a; Kudžma *et al.* 2019b).

2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

2.1.1. Cementai

Portlandcementis (PC) – markė „CEM I 42,5R“, pagamintas įmonėje „Akmenės cementas“ (Lietuva). Cheminė sudėtis (masės %): CaO – 62,46; SiO₂ – 19,23; Al₂O₃ – 4,91; Fe₂O₃ – 3,50; MgO – 3,19; K₂O – 0,94; Na₂O – 0,12; SO₃ – 3,10. Klinkerio mineralų sudėtis (masės %): C₃S – 61,0; C₂S – 13,5; C₃A – 8,5; C₄AF – 10,5. Spav. = 379 m²/kg. Deklaruojamas gniuždymo stipris po 7 parų – 31,4 MPa; po 28 parų – 53,8 MPa.

Kalcio aluminatinis cementas (CAC) – „Gorkal 70“ markės, pagamintas įmonėje „Górka Cement“ (Lenkija). Cheminė sudėtis (masės %): Al_2O_3 – 69,00–71,00; CaO – 28,00–30,00; $\text{SiO}_2 < 0,50$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,30$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,50$. Pagrindiniai mineralai: CA ir CA_2 , papildomos fazės C_{12}A_7 ir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Atsparumas ugniai ≥ 158 sP; Tankis – 3000 kg/m^3 ; Piltinis tankis – 1100 kg/m^3 . $S_{\text{pav}} = 450 \text{ m}^2/\text{kg}$. Gniuždymo stipris po 24 val. – 30,0 MPa.

2.1.2. Priedai

Grafeno oksidas (GO) – (Jungtinės Amerikos Valstijos) 500mg/l grafeno oksido suspensija, cheminė sudėtis (masės %): C – 79,0; O – 20,0. Plokštelių dydis: 0,5–5 mikronai; storis – 1 atomo storis (60 % medžiagos);. Elektrinis potencialas – 224 mV; pH – 3,27. Pagamintas pagal Humerio metodą.

Amorfinės SiO_2 mikrodulkės (MS) – „RW-Fuller“ markės, pagamintos įmonėje „RW Silicium GmbH“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): SiO_2 – 96,06; Al_2O_3 – 0,20; Fe_2O_3 – 0,05; C – 0,60; CaO – 0,25; MgO – 0,40; K_2O – 1,20; Na_2O – 0,10; SO_3 – 0,35.

Reaktyvusis aliuminio oksidas (RA) – CTC 20 markės, pagamintas įmonėje „Almatis“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): Al_2O_3 – 99,70; Na_2O – 0,12; Fe_2O_3 – 0,03; SiO_2 – 0,03; CaO – 0,02. $S_{\text{pav.}} = 210 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Deflokuliantas polikarboksilatinių esterių pagrindo (FS20) – „Castament FS20“ markės, pagamintas įmonėje „BASF Construction Solutions GmbH“ (Vokietija), pH – 4,6.

Deflokuliantas natrio tripolifosfatas (NT) – bevandenis $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; pH – 9,3.

Polikarboksilato superplastiklis (SP) – kietųjų medžiagų kiekis – 27 %, pH – 5–7; tankis – 1070 kg/m^3 .

Vanduo – cemento tešloms ir rišiklio kompozicijoms gaminti buvo naudojamas distiliuotas, betonui paruošti – geriamasis vanduo.

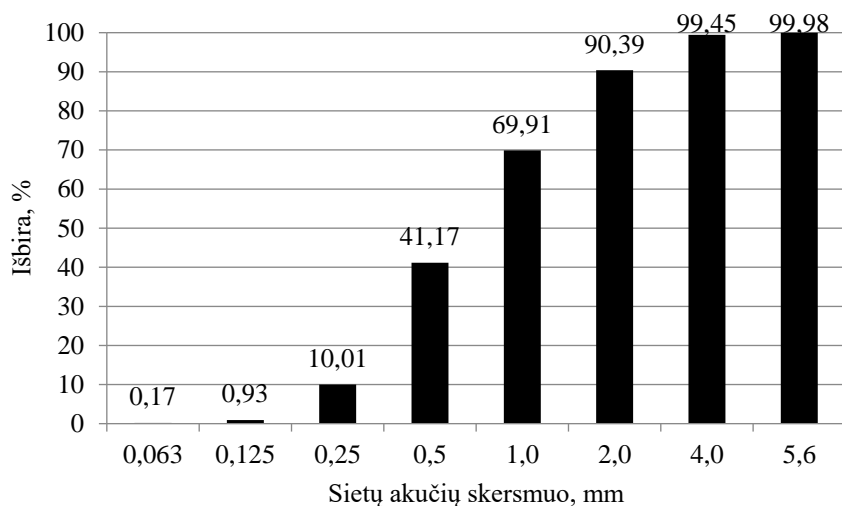
2.1.3. Užpildai

Šamotas (ŠA) – BOS 145 markės, dalelių dydis 0/5 mm (įmonė „Tabex-Ozmo“, Lenkija). Cheminė sudėtis (masės %): SiO_2 – 49,50; Al_2O_3 – 44,30; Fe_2O_3 – 2,07; CaO – 0,60; MgO – 0,92; K_2O – 0,73; $\text{SO}_3 > 0,10$; TiO_2 – 1,35; Na_2O – 0,31. Piltinis tankis – 1510 kg/m^3 .

Smėlis (SM) – Dalelių dydis – 0/4. Piltinis tankis – 1620 kg/m^3 . Smėlio granulimetrinė sudėtis pateikta 2.1 paveiksle.

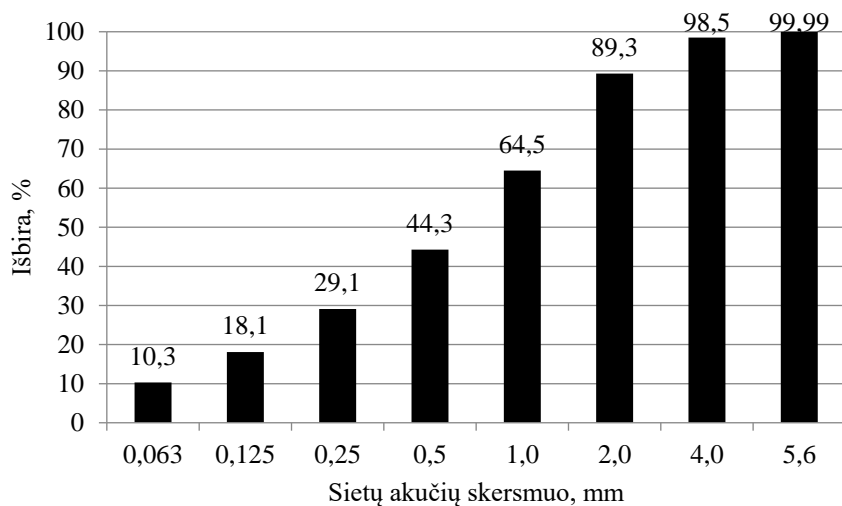
Malta šamotas (MŠ) – paruoštas iš „BOS 145“ markės šamoto (įmonė „Tabex-Ozmo“, Lenkija), malant 1 valandą rutuliniame malūne ir persijojant per sietą, kurio akučių dydis 0,14 mm. $S_{\text{pav.}} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$. Cheminė sudėtis – žiūrėti

šamoto (ŠA) užpildas (2.1.3 poskyrius). Šamoto granulimetrinės sudėtys pateiktos 2.1 ir 2.2 paveiksluose



2.1 pav. Smėlio užpildo granulimetrinė sudėtis

Fig. 2.1. The granulometric composition of sand



2.2 pav. Šamoto užpildo granulimetrinė sudėtis

Fig. 2.2. The granulometric composition of chamotte

2.1.4. Cheminis reagentas

Šlakas – susidarė akmens vatos gamybos proceso metu (pateikė įmonė „Paroc“, (Lietuva)). Elementinė sudėtis (masės %): O – 44,23; Si – 19,28; Ca – 11,74; Al – 9,45; Fe – 5,71; Mg – 5,38; Zn – 1,42; Ti – 1,12; Na – 0,87; K – 0,81.

2. 2. Mišinių ruošimas ir tyrimo metodai

2.2.1. Grafeno oksido, cemento tešlų, skiedinių ir betono mišinių ruošimas

Šiame darbe tyrimams buvo naudojamas geriamasis vanduo portlandcemenčio skiediniams bei ugniai atspariems betonams ruošti, distiliuotas vanduo – cementinėms tešloms ir grafeno oksido skirtingų koncentracijų suspensijoms ruošti ir grafeno oksido 500mg/l suspensija. Grafeno oksido suspensijos buvo ruošiamos 20 ± 1 °C temperatūroje į distiliuotą vandenį įdedant atitinkamą kiekį grafeno oksido suspensijos, kurios koncentracija yra 500 mg/l, ir 2 min disperguojant ultragarso dispergatoriumi (UZDN-2T), kuris dirba 44 kHz dažniu. Ramano spektroskopija, Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija ir elektrochemijos tyrimams buvo naudojama GO 500 mg/l suspensija. Šviesos sugerties spektro tyrimas buvo atliktas su GO suspensijomis, paruoštomis naudojant distiliuotą vandenį. GO, paruoštą su distiliuotu vandeniu, suspensijų sudėtys pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. GO suspensijų, paruoštų su distiliuotu vandeniu, sudėtys

Table 2.1. Compositions of GO suspensions made with distilled water

Žymuo	Distiliuotas vanduo, ml	GO suspensija, ml	GO koncentracija, %
G05	249,5	0,5	0,0001
G10	249,0	1,0	0,0002
G20	248,0	2,0	0,0004

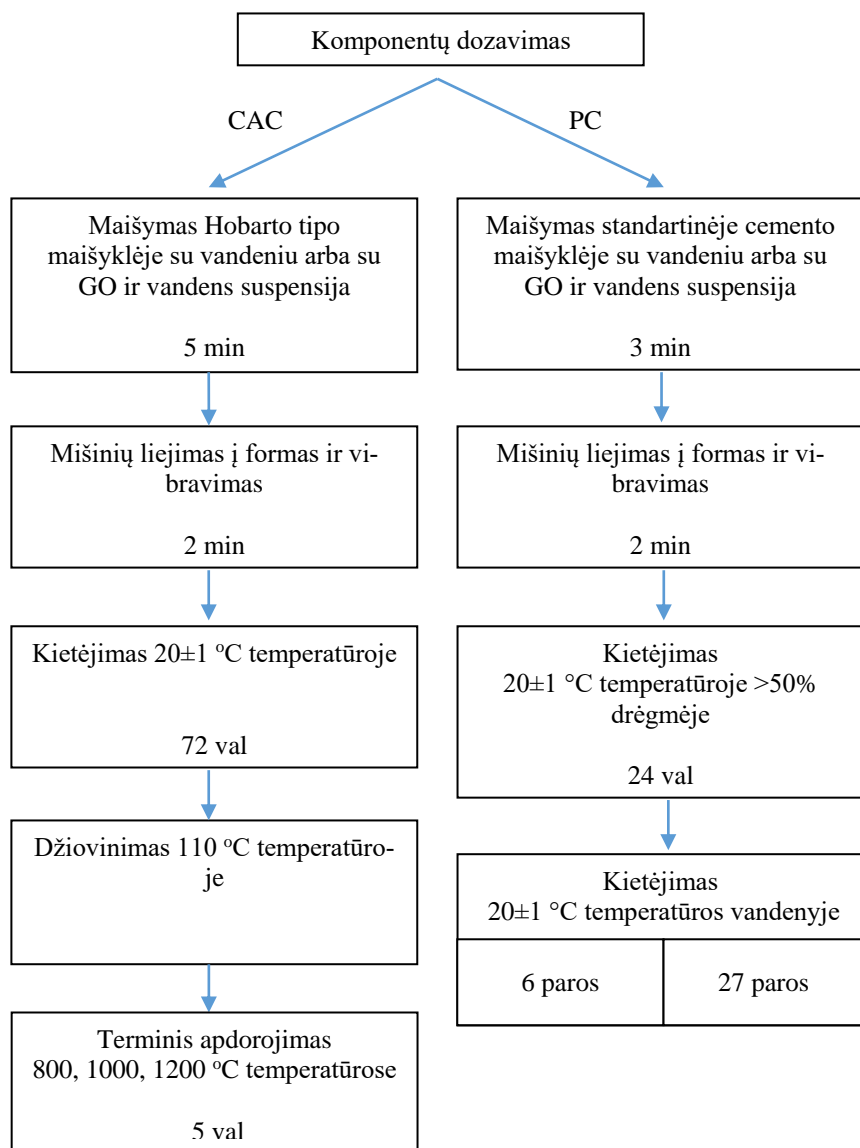
Šiame darbe buvo tirtos cementinės kompozicijos su portlandcemenčiu, naudojant skirtingą kiekį GO (0 %; 0,02 %, 0,04 % ir 0,06), bei SP – 0,5 % nuo cemento masės, V/C – 0,27. Tešlos be superplastiklių, kurių V/C – 0,3. Taip pat buvo formuojamas plastifikuotas skiedinys, kurio sudėtis yra: 1 dalis cemento ir 3 dalys smėlio. SP – 0,5 % nuo cemento masės, V/C – 0,5, o GO – 0,02 %, 0,04 %, 0,06 %, 0,10 % nuo cemento masės ir kontrolinis be GO priedo. Šios

tešlos ir skiediniai buvo maišomi laikantis EN 196-3 standarto. GO suspensija buvo sumaišoma su vandeniu ir su SP (kai naudojamas), tada ši suspensija buvo disperguojama 2 minutes ultragarsiniu dispergatoriumi (UZDN-2T), kuris dirba 44 kHz dažniu. Po to pilama į, lėtai 1 minutę permaišytą, sausą mišinį ir maišoma 3 minutes (1 minutę lėtu maišymu ($62 \pm 5 \text{ min}^{-1}$) ir 2 minutes greitu maišymu ($125 \pm 10 \text{ min}^{-1}$)) standartinėje cemento maišyklėje. Iš tešlų ir skiedinio buvo formuojami $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ dydžio bandiniai, kurie buvo 24 val. laikomi formose, normaliomis sąlygomis ($20 \pm 1^\circ \text{C}$ temperatūroje ir ne mažesnėje kaip 50 % drėgmėje). Po 24 val. bandiniai buvo išimami iš formų, perkeliama į vandenį, kurio temperatūra $20 \pm 1^\circ \text{C}$ ir laikomi dar 6 ir 27 paras. Portlandcemenčio kompozicijų bandinių analizė buvo atliekama po 7 ir 28 parų kietėjimo $20 \pm 1^\circ \text{C}$ temperatūroje.

Darbe buvo naudotos CAC tešlos ir cementinės kompozicijos su skirtingu GO kiekiu (0,07 %, 0,14 % ir 0,28 % nuo cemento masės ir kontrolinė kompozicija be GO). CAC kompozicijų $V/C = 0,35$ (nebent nurodyta kitaip). Kontroliniai cementinės kompozicijos bandiniai buvo ruošiami įpylus į cementą atitinkamą vandens/GO suspensijos kiekį, 5 minutes maišant Hobarto maišyklėje. CAC fazinei sudėčiai ir mikrostruktūrai nustatyti, gauta cemento tešla ($V/C = 1$) buvo supilama į polietileningus maišelius. Siekiant išvengti vidinio įšilimo, visuose maišeliuose tešla buvo paskirstoma per visą jos užimamą plotą vienodu $\sim 5 \text{ mm}$ storio sluoksniu. Polietileningi maišeliai buvo sandariai uždaromi, dedami į klimatinę kamerą ir paliekami 3 paras kietėti $20 \pm 1^\circ \text{C}$ temperatūrose. Sukietėjusio kalcio aluminatinio cemento akmenų bandinių analizė buvo atliekama po 72 val. kietėjimo.

Ugniai atsparūs betonai buvo ruošiami su 8 % ir 7,5 % vandens arba grafeno oksido ir vandens suspensija (GO – 0,07 % nuo cemento masės). Į sausą mišinį (kuris buvo permaišomas 1 minutę) įpilama $\frac{3}{4}$ vandens / GO ir vandens suspensijos kiekio ir maišoma, po 1 minutės supilamas likęs kiekis vandens ar GO ir vandens suspensijos ir iš viso maišoma 5 minutes Hobarto maišyklėje. Gauta tešla dedama į $70 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ formas ir vibruojama 2 minutes. Formos tada pridengiamos polietileno plėvele ir paliekamos kietėti 3 paras $20 \pm 1^\circ \text{C}$ temperatūroje. Po to bandiniai išimami iš formų ir perkeliama į džiovyklą, kurioje džiūsta 3 paras $110 \pm 5^\circ \text{C}$ temperatūroje. Išdžiovinti bandiniai termiškai apdorojami 5 valandas 800, 1000 ir 1200°C temperatūrose. Darbe, portlandcemenčio tešlos ir skiedinio bei kalcio aluminatinio cemento tešlos ir ugniai atsparaus betono sudėtyse nurodytas GO kiekis procentais – nuo cemento masės.

2.3 paveiksle pateikta portlandcemenčio tešlos ir skiedinio, bei ugniai atsparaus betono technologinė schema.



2.3 pav. Ugniai atsparaus betono ir portlandcemenčio bandinių paruošimo, kietėjimo ir terminio apdorojimo principinė technologijos schema

Fig. 2.3. The principal technological scheme of preparation, hardening and thermal processing of refractory castable and Portland cement specimens

2.2.2. Suspensijų tyrimo metodai

Grafeno oksido Furjė infraraudonųjų transformacijos (FTIR) spektrai buvo registruojami ALPHA FTIR spektrometru (Bruker, Vokietija) su įrengtu kambario temperatūros jutikliu DLATGS. Spektrinė skiriamoji geba – 4 cm^{-1} . Spektras buvo gautas iš 40 interferogramų. Mėginys buvo paruoštas užlašinant $250\ \mu\text{l}$ GO suspensijos ant silicio plokštelės ir vėliau šį sluoksnį išdžiovinant. Fono spektro surinkimui buvo naudojama gryna silicio plokštelė. Bangų parametrai buvo nustatyti pritaikant eksperimentinius spektrus su Gauso–Lorenziano formos komponentais, naudojant GRAMS/A1 8.0 (Thermo Scientific) programinį paketą.

Grafeno oksido suspensijos Ramano spektroskopijos matavimai buvo atlikti naudojant DXR Ramano mikroskopą su sužadinimo lazeriu, kurio bangos ilgis $532\ \text{nm}$, esant $1\ \text{mW}$ galios lygiui, kad būtų išvengta organinių funkcinų grupių pažeidimų. Suspensija buvo dedama ant stiklo plokštelės ir džiovinama $20\ \text{min}$ ore.

Grafeno oksido pH ir cemento suspensijų elektriniam laidumui nustatyti buvo naudojamas „Mettler-Toledo MPC 227“ prietaisas. pH elektrodo „InLab 410“ matavimo tikslumas $0,01$; elektrodo „InLab 730“ matavimo diapazonas $0\text{--}1000\ \mu\text{S/cm}$. Matavimai atlikti $20\pm 1\ ^\circ\text{C}$ temperatūroje. Cemento ir vandens / GO ir vandens suspensijos santykis – 5 .

Elektrocheminiai eksperimentai buvo atlikti naudojant „Gamry Reference 600™“ potenciostatą. Visi eksperimentai buvo atlikti įprastoje trijų elektrodų sistemoje, naudojant etaloninį elektrodą – prisotintą kalomelio elektrodą (SCE, $0,244\ \text{V}$ prieš SHE). Platinos folijos elektrodas (paviršiaus plotas $1,65\ \text{cm}^2$) buvo naudojamas kaip priešpriešinys elektrodas, o du aukso elektrodai ($0,08\ \text{mm}$) buvo naudojami kaip darbiniai elektrodai. Chronoamperometriniai matavimai buvo atlikti esant fiksuotam $0,1\ \text{V}$ potencialui ir $5\ \text{ml}$ suspensijoje.

Ultravioletinių spindulių ir matomos šviesos (UV – Vis) absorbcijos spektrai ($190\text{--}1100\ \text{nm}$, skiriamoji geba: $1,0\ \text{nm}$) buvo užfiksuoti naudojant Lambda 35 UV/VIS spektrometrą.

2.2.3. Cementinių mišinių tyrimo metodai

Medžiagų kokybinė fazinės sudėties analizė buvo atlikta „DRON-7“ (Rusija) ir BRUKER D8 ADVANCE (Vokietija) rentgeno difraktometrais. Rentgeno spinduliuotės Cu K α spektrui ($\lambda = 0,1541837\ \text{nm}$) gauti naudotas grafito monochromatorius. Bandymų parametrai: $30\ \text{kV}$ įtampa; $12\ \text{mA}$ srovė; difrakcijos kampo 2θ intervalas nuo 5° iki 80° , detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$; intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,5\ \text{s}$. Fazių identifikavimas atliktas dešifruojant rentgenogramas su EVA (Bruker AXS) programine įranga ir PDF-2 (2003) ir ICDD difrakcijos duomenų bazes.

Kiekybiniai mineralų pokyčiai rentgenogramose buvo vertinami pagal mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės aukštį.

Cemento tešlos hidratacijos kinetikos kalorimetrijos tyrimai atlikti naudojant diferencinę kondukcinę mikrokolorimetą „ToniCAL III“ (Toni Technik GmbH, Vokietija). Bandymų parametrai: matavimai atlikti 20 ± 1 °C temperatūroje per 72 val.

Medžiagų mikrostruktūra buvo tiriama naudojant JEOL JSM-7600F markės (Japonija) skenuojamosios elektroninės mikroskopijos mikroskopą. SEM parametrai: 10 kV ir 20 kV įtampa, atstumas iki bandinio paviršiaus nuo 7 iki 10 mm. Mikrostruktūros ypatumai identifikuoti tiriant bandinių skeltus paviršius. Vaizdas buvo kuriamas registruojant antrinių (50 %) ir atspindėtų (50 %) elektronų signalą (r-filtru). Didinimas nuo 50 iki 100 000 kartų. Prieš atliekant tyrimą, skeltas paviršius buvo padengtas plonu aukso sluoksniu, vakuume gariant aukso elektrodą naudojant „QUORUM Q150R ES“ prietaisą.

Įrenginys Pundit 7 (Schleibinger Geräte GmbH, Vokietija), turintis du 54 kHz standartinius cilindrinis keitiklius (siųstuvą ir imtuvą), matavo cemento tešlą ir skiedinio bandinių ultragarso sklaidimo greitį. buvo spaudžiami prie mėginio dvejose priešingose bandinio pusėse. Ultragarso impulso greitis m/s buvo apskaičiuotas pagal lygtį:

$$V_{UG} = (S / \tau) \cdot 10^6, \quad (2.1)$$

čia S – atstumas metrais, τ – laikas mikrosekundėmis.

Cemento tešlos ir skiedinio tešlos sklaidumas buvo nustatomas iškart po maišymo pagal EN 1015-3 standartą naudojant kratymo staliuką. Matavimas buvo atliktas ± 1 mm tikslumu.

Aliuminatinio cemento ir maltų priedų savitasis paviršius nustatytas Blaino prietaisu, laikantis LST EN 196-6:1996 standarto reikalavimų.

Maltų medžiagų granulimetrinė sudėtis nustatyta lazeriniu granulimetru „Cilas 1090 LD“. Kaip dispersinė terpė naudotas vanduo, o kietos medžiagos kiekis suspensijoje 12–14 %. Dalelių dydis išmatuotas 0,01–500 μm intervale. Smėlio užpildo granulimetrinė sudėtis nustatyta naudojant „Haver EML 200“ skaitmeninę sietų purtyklę, sietų komplekto akučių dydžiai: 5,6 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,125; 0,063; < 0,063 mm.

Egzoterminių reakcijų temperatūros cemento tešlos hidratacijos ir kietėjimo metu buvo nustatomos pagal „Alcoa Industrial Chemicals“ bandymo metodą (Van Garsel 1999). Tik sumaišytos cemento tešlos buvo iškart dedamos į cilindro formą, kurio skersmuo 60 mm, o aukštis 90 mm, ir 10 s tankinamos ant vibro stalo. Mėginio masė buvo 330 gr. Užpildyta forma buvo dedama į izoliacinę dėžę, o į bandinio centrą buvo įvedama T tipo termopora. Temperatūros svyravimai mišinyje buvo registruoti laiko atžvilgiu, naudojant duomenų kaupiklį, prijungtą prie termoporos ir kompiuterio.

2.2.4. Betono ir skiedinio tyrimo metodai

Ugniai atsparaus betono bandinių paruošimas ir apdorojimas (išlaikymas, džiovinimas, terminis apdorojimas) atliktas laikantis LST EN ISO 1927-5:2013 standarto reikalavimų.

Pagrindinės fizikinės ir mechaninės charakteristikos nustatytos pagal LST EN ISO 1927-6:2013. Betono bandinių tankis, gniuždymo stipris, ultragarso impulso sklaidimo trukmė nustatyta betono bandiniams po 72 valandų kietėjimo, džiovinimo 110 °C temperatūroje, terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C bei 1200 °C (± 5 °C) temperatūrose. Betono bandinių temperatūrinės deformacijos nustatytos po terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C ir 1200 °C (± 5 °C) temperatūrose. Gniuždymo stipris buvo nustatytas hidrauliniu presu „ALPHA3-3000S“.

Portlandcemenčio skiedinio bandinių lenkimo stipris ir gniuždymo stipris buvo nustatomas po 7 ir 28 parų pagal EN 196-1 standartą. Skiedinio teslos bandiniai buvo formuojamos ir 1 parą laikomos ne mažesnėje nei 50 % drėgnumo aplinkoje. Tuomet bandiniai buvo išimami iš formų ir panardinami į vandenį 20 ± 1 °C temperatūroje 6 arba 27 paras. Bandiniai buvo bandomi ne ilgiau kaip 4 valandos po to kai jie buvo išimami iš vandens. Naudojamo tyrimams Tinius Olsen H200Ku-0032 įrenginio tikslumas – 0,50 %. Trijų taškų lenkimo stiprio bandymams greitis buvo 50 N/s. Gniuždymo stiprio bandymams apkrovos greitis buvo 2400 N/s.

Portlandcemenčio akmens poringumo tyrimai atlikti gyvsidabrio porometru „Quantachrome Poremaster PM-33-12“. Bandymų parametrai: didžiausias išsystomas slėgimas – 231 MPa; matuojamas porų skersmuo: nuo 1069 μm iki 0,006469 μm . Prieš tyrimą medžiagos išdžiovintos iki pastovios masės 50 °C temperatūroje. Tyrimų metu naudoti duomenys: gyvsidabrio paviršiaus įtempis – 480 erg/cm^2 , gyvsidabrio drėkinimo kampas – 140°.

Ugniai atsparaus betono terminis patvarumas buvo nustatomas laikantis ISO 20910-90:1991 standarto reikalavimų. Suformuoti 70 × 70 × 70 mm matmenų bandiniai. Bandymo eiga: paruoštieji bandiniai degami 950 °C temperatūroje 40 min, vėliau aušinami vandenyje – 5 min ir 10 min aušinami aplinkos temperatūroje. Terminio patvarumo vertinimas – ciklų skaičiais, kai bandinys praranda 20 % buvusios masės.

Tiriamųjų medžiagų bandiniai buvo fotografuojami skaitmeniniu fotoaparatu „Sony ILCE 5000“.

Betono atsparumui šlako poveikiui įvertinti pasirinktas tiglio (ASTM C 454-83:2007) metodas.

Atsparumo šlako tiglio metodu bandymui buvo pagaminti 70 × 70 × 70 mm betono bandiniai su cilindro formos ertme, kurios skersmuo 20 mm, aukštis 30 mm (po 4 bandinius vienai betono serijai). Bandiniai buvo išdžiovinti 110 °C temperatūroje ir išdegti 1100 °C temperatūroje. Į cilindro formos ertmę įpylus 9 g šlako, bandiniai buvo kaitinami 5 valandas 1100 °C temperatūroje. Po testo

bandiniai buvo vizualiai apžiūrimi, fiksuojant mikrotrūkių atsiradimą. Dalis bandinių buvo perpjauta per cilindro formos ašį į dvi dalis ir buvo tiriamos šarminės medžiagos paveiktos betono zonos.

GO priedu modifikuotų bandinių tūrinis tankis skyrėsi. Norint įvertinti tankio kitimo įtaką stiprio pokyčiui, gautos faktinės gniuždymo ir lenkimo stiprio vertės buvo perskaičiuotos ir gautas „apskaičiuotas stipris“ f_s portlandcemenčio skiedinio bandinių, kurių tūrinis tankis pasirinktas pagal kontrolinius skiedinio bandinius, kietėjusius atitinkamai 7 ir 28 paras. Buvo naudojama ši formulė (Laukaitis *et al.*, 2012):

$$f_s = f_a \cdot \rho_s^2 / \rho_a^2; \quad (2.2)$$

kur f_s yra pasirinkto tūrinio tankio mėginio stipris, f_a yra faktinio tūrinio tankio portlandcemenčio skiedinio bandinio stipris, ρ_s yra pasirinktas tūrinis tankis, ρ_a – faktinis portlandcemenčio skiedinio bandinio tankis.

2.3. Tyrimų rezultatų statistinis apdorojimas

Regresinei analizei atlikti duomenys buvo grupuojami ir paruošiami programa „MS Excel“, o duomenų regresinė analizė atlikta naudojantis „R“ programiniu paketu. Buvo tikrinami tiesiniai ($y = b_0 + b \cdot x$) ir kvadratiniai ($y = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2$) ir Gauso-Markovo ($y = \beta^T \chi + \varepsilon$) (Radavičius 2009) matematiniai modeliai. Priklausomybei išreikšti buvo pasirenkama tokia funkcija, kuri tiksliausiai apibūdintų duomenų pasiskirstymo pobūdį. Buvo apskaičiuoti regresinio modelio kokybės rodikliai: tikimybės reikšmė p reikšmė ir determinacijos R^2 koeficientas. Tikimybės reikšmė turi būti artima nuliui, o determinacijos koeficientas turi būti artimas vienetui (Sakalauskas 2003; McLeod 2019).

2.4. Antrojo skyriaus išvados

1. Norint ištirti grafeno oksido struktūrą bei tinkamumą naudoti cementinėse medžiagose, buvo parinkti šiuolaikiniai medžiagų tyrimo metodai – elektrochemijos, Furjė infraraudonųjų transformacijos spektroskopijos, Ramano spektroskopijos, UV – Vis spektroskopijos.
2. Literatūros analizė rodo, kad portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento, bei portlandcemenčio skiedinio ir ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu savybėms nustatyti gali būti panaudoti standartiniai bandymų metodai.

3. Norint ištirti grafeno oksido poveikį cementinių medžiagų savybėms (fizikines, mechanines ir kitas) ir suformuluotiems disertacijoje darbo uždaviniams išspręsti ir darbo tikslui pasiekti buvo parinktos trys tyrimo metodų grupės: pirmoji – grafeno oksido priedo įtakos portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento hidratacijai ir cementinio akmens struktūros formavimuisi; antroji – grafeno oksido priedo įtakos portlandcemenčio skiedinio savybėms nustatyti; trečioji – grafeno oksido priedo įtakos ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu savybėms nustatyti.

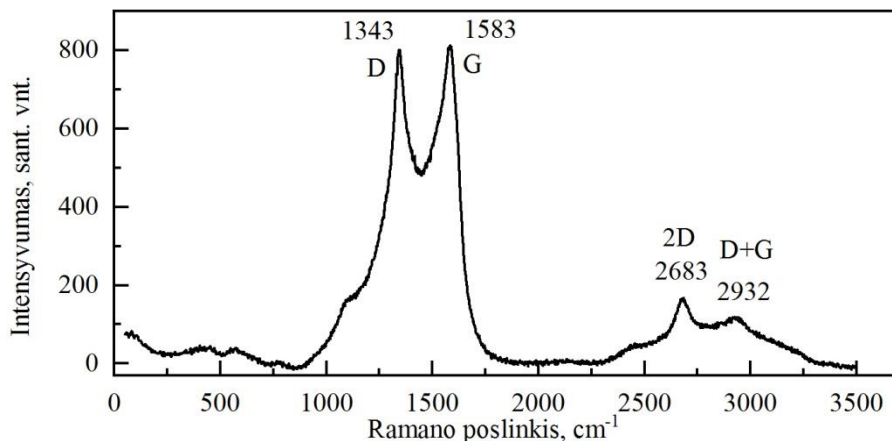
Grafeno oksido poveikis portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento hidratacijai ir savybėms

Šiame skyriuje pateikti šie tyrimų rezultatai: mažo oksidacijos laipsnio (C/O – 4:1) grafeno oksido struktūros charakteristikos; grafeno oksido kiekio įtaka portlandcemenčio ir kalcio aliuminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) hidratacijai bei jų cementinio akmens mikrostruktūros formavimuisi; priklausomai nuo grafeno oksido kiekio, skiedinio su portlandcemenčiu fizikinių ir mechaninių savybių rezultatai; priklausomai nuo grafeno oksido kiekio, ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu savybės po džiovinimo 110 °C ir po terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C, 1200 °C temperatūrose.

Skyriaus tematika paskelbti du autoriaus (su bendraautoriais) straipsniai (Kudžma *et al.* 2019a; Kudžma *et al.* 2019b).

3.1. Grafeno oksido charakteristikos, turinčios įtakos cemento hidratacijai

Atlikti GO Ramano spektroskopijos rezultatai pateikti 3.1 paveiksle. Gautuose spektruose pastebėti anglies pagrindo medžiagų Ramano spektrams būdingi požymiai. Pirmos eilės vadinamoji „G“ smailė atitinka „C–C“ ryšį ir yra būdinga visoms anglies sistemoms (Childres *et al.*, 2013; Gupta *et al.*, 2017).

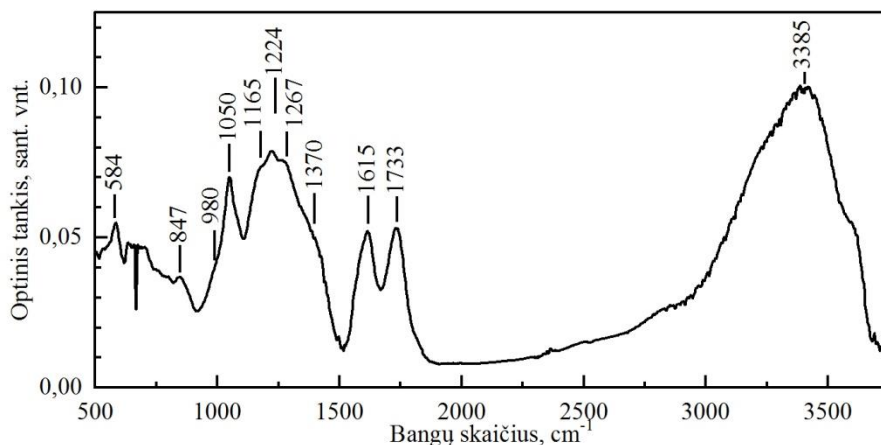


3.1 pav. Grafeno oksido spektro intensyvumo priklausomybė nuo Ramano poslinkio
Fig. 3.1. Graphene oxide spectrum intensity dependence on Raman spectral shift

Kaip nurodyta literatūroje (Childres *et al.*, 2013), nepažeisto grafito G smailė atsiranda prie 1580 cm^{-1} . Oksidacijos metu, deguonies turinčios funkcinės grupės yra prijungtos prie grafito lakštų bazinės plokštumos, dėl kurių išsikraipo gardelė. Tai paprastai lemia G smailės perėjimą į aukštesnį Ramano spektro dažnių diapazoną $\sim 1590\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ (Gupta *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2011; Kole ir Dey, 2013). Mūsų atveju G smailė pasirodė maždaug 1583 cm^{-1} , ir tai yra daug mažiau, lyginant su labai oksiduotu grafenu ir tai labiau būdinga į neoksiduotą grafitą, kuris gali būti susijęs su žemu GO oksidacijos lygiu (C:O yra ~ 4). D ir 2D smailės kyla iš antrosios eilės dvigubo ir trigubo rezonanso proceso (Bouša *et al.*, 2013). D smailė yra $\sim 1343\text{ cm}^{-1}$. Kadangi D smailė atsiranda dėl netvarkingos ar pažeistos struktūros dėl prijungtų funkcinų deguonies grupių, todėl dažniausiai naudojamas D/G intensyvumų santykis, kad apibūdinti medžiagos defektingumą (Childres *et al.*, 2013). 3.1 paveiksle gautas D/G santykis yra $\sim 0,98$, kuris yra panašus į duomenis, pateiktuose kituose literatūros šaltiniuose. 2D smailė yra ties 2683 cm^{-1} . 2D poslinkis ir forma koreliuoja su grafeno sluoksnių skaičiumi (Shahriary ir Athawale, 2014). Kaip nurodyta šaltinyje

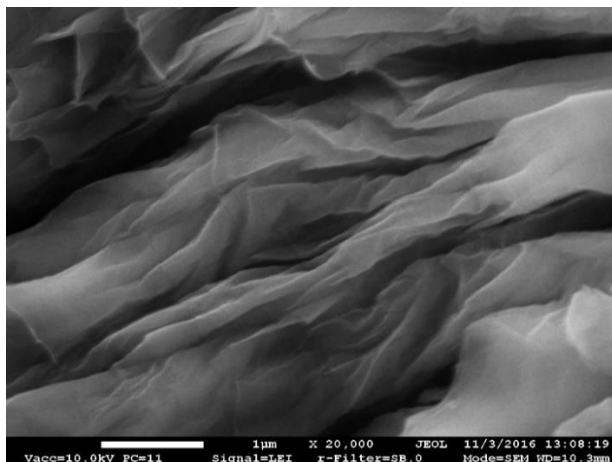
(Childres *et al.*, 2013), smaili ir intensyvi 2D smailė yra tipiška vieno sluoksnio grafenui, o 2D ir G smailių santykis 2D/G mažėja, didėjant grafeno sluoksnių skaičiui. Mažai intensyvi plati 2D smailė, gauta atliekant šį tyrimą, gali liudyti, kad dalis GO analizuojamoje suspensijoje yra daugiasluoksnės nanodalelės. D+G smailė, kuri nurodo anglies medžiagos sutrikimus, taip pat pastebima esant 2932 cm^{-1} .

3.2 paveiksle pavaizduota GO Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopija. Remiantis moksliniais šaltiniais (Lee Smith, 1979; Lv *et al.*, 2013; Shahriary ir Athawale, 2014; G. X. Wang *et al.*, 2009) pagrindinės smailės atsiradusios spektre indentifikuojamos taip: plati sugertis tarp 3000 cm^{-1} ir 3700 cm^{-1} , kurios maksimali reikšmė yra 3385 cm^{-1} yra susijusi su išilginiais O–H ryšiais. Absorbcijos smailė ties 1733 cm^{-1} yra būdinga C=O ryšiui, karbonilo grupėse ir karboksilo grupėse, kurios yra daugiausiai GO lakšto kraštuose ir bazinėse plokštumose. 1615 cm^{-1} smailė greičiausiai atsirado dėl dvigubų C=C ryšių vibracijos ir vandens molekulių deformacijos (H–O–H lenkimas). Dvi smailės ties 1224 cm^{-1} ir 1050 cm^{-1} atitinkamai gali būti susietos su C–O–C ir C–O. 1165 cm^{-1} smailė siejasi su C–OH ryšiu. 847 cm^{-1} smailė gali būti priskirta epoksidinio žiedo C–O–C ryšių tempimo vibracijai (Lee Smith, 1979). Silpnai išreikštos smailės, esančios $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1267\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 980\text{ cm}^{-1}$, gali įrodyti, kad yra sieros turinčių grupių (–C–SO³). Taigi, FTIR rezultatai patvirtino funkcinių, deguonį turinčių, epoksilo, karboksilo, karbonilo, hidroksilo grupių, būdingų GO, paruoštam pagal Humerio metodą, buvimą.



3.2 pav. Grafeno oksido Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektras
Fig. 3.2. Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum of the graphene oxide

3.3 paveiksle pateiktas bendras GO vaizdas, gautas išdžiovinus GO suspensiją. Rentgeno spindulių mikroanalizės (EDS) rezultatai parodė, kad GO susideda iš ~ 77 % anglies (C) ir ~ 19 % deguonies (O). Likę ~ 4 % apima technologinės liekanos, tokias kaip Mn (~ 3 %) K, Cl, S (technologinės liekanos, likusios po Humerio metodu pagaminto GO) ir tokie elementai kaip Si, Ca, Al, Cu, Zn (greičiausiai pirminio grafito priemaišų liekanos). Pagal EDS rezultatus, faktinis C/O santykis yra 4,05.

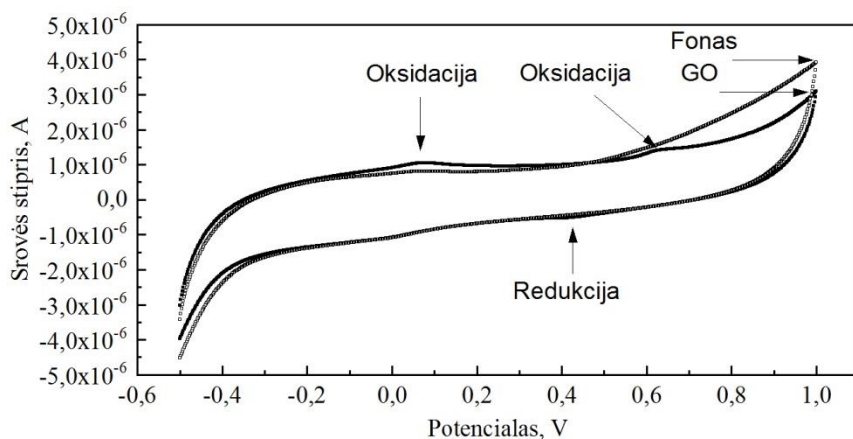


3.3 pav. Grafeno oksido skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos vaizdas (didinimas – $\times 20000$)

Fig. 3.3. Scanning electron microscopy view of the graphene oxide (magnification – $\times 20000$)

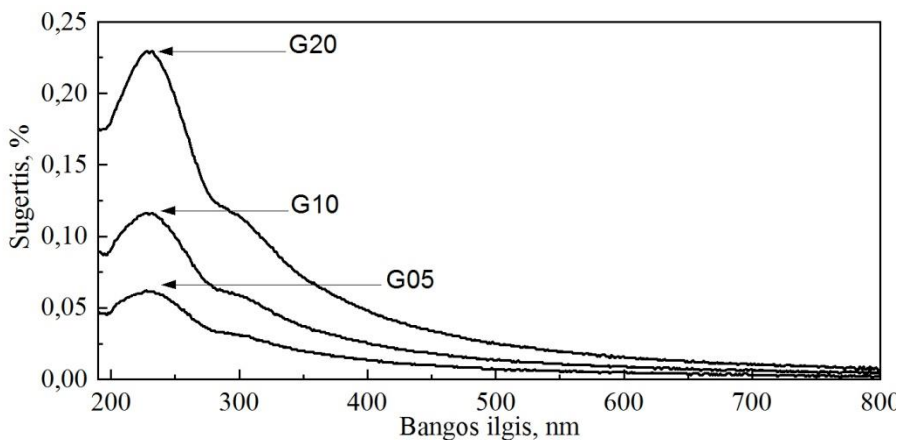
Keičiant GO oksidacijos lygį (redukuojant ar oksiduojant GO), galima reguliuoti grafeno oksido savybes (Ambrosi *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2020). 3.4 paveiksle pateiktos GO suspensijos, kurios koncentracija yra 500 mg/l, ir palyginimui, dejonizuoto vandens elektrochemijos kreivės. Iš atlikto tyrimo matome, jog esant kintamam potencialui ir srovės stipriui, grafeno oksidas gali oksiduoti ir redukuoti. Esant teigiamam potencialui (0,1 V ir 0,65 V) ir teigiamam srovės stipriui GO oksiduojasi. Esant 0,45 V potencialui ir neigiamam srovės stipriui, GO redukuojasi.

Atliktas šviesos sugerties spektro tyrimas (3.5 pav.) su GO suspensijomis, kurios buvo pagamintos naudojant distiliuotą vandenį (2.2.1 poskyrius, 2.2 lentelė), parodė, jog grafeno oksido ir vandens suspensijų pikas būdingas įvairių oksidacijos lygių grafeno oksidams.



3.4 pav. Grafeno oksido suspensijos elektrochemija
Fig. 3.4. Electrochemistry of graphene oxide suspension

Autorius Hernandez *et al.* (2016) nurodė, jog elektrochemiškai redukuojant grafeno oksidą, pagrindinis šviesos sugerties pikas išlieka ties 250 nm, neatsižvelgiant į skirtingus GO oksidacijos lygius.



3.5 pav. Šviesos sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio suspensijose su skirtingu grafeno oksido kiekiu

Fig. 3.5. Dependence of light absorption on wavelength in suspensions with varying amounts of graphene oxide

Šiame tyrime bangos ilgio ašį atitinka vandens šviesos sugerčiai, kuris buvo naudojamas gaminant grafeno oksido ir vandens suspensijas. O kreivės G05, G10 ir G20 tai grafeno oksido suspensijos, kurios buvo paruoštos disperguojant GO priedą vandenyje. Pikų aukščiai yra skirtingi, dėl skirtingos GO koncentracijos suspensijoje ir pikas didėja, nuo didesnio GO kiekio. Suspensijų kreivių maksimumai yra pasiekiami ties 245 nm bangos ilgiu ir atitinka duomenis, pateiktus kituose literatūros šaltiniuose.

3.2. Portlandcemenčio tešlos ir akmens tyrimų rezultatai

Šiame poskyriuje pateikti cementinės tešlos tyrimai ir parinktos portlandcemenčio be SP (GOP0; GOP2; GOP4; GOP6) ir su SP (GOPS0; GOPS2; GOPS4; GOPS6) ir skirtingu GO kiekiu (0,02 %, 0,04 % ir 0,06 % ir kontroliniai be GO priedo) sudėtys (3.1 lentelė).

3.1 lentelė. Cemento tešlos sudėtys

Table 3.1. Composition of cement paste

Sudėties žymuo	Medžiagos, masės %			V/C
	PC	GO*	SP*	
GOP0	100	–	–	0,30
GOP2	100	0,02	–	0,30
GOP4	100	0,04	–	0,30
GOP6	100	0,06	–	0,30
GOPS0	100	–	0,5	0,27
GOPS2	100	0,02	0,5	0,27
GOPS4	100	0,04	0,5	0,27
GOPS6	100	0,06	0,5	0,27
* – virš 100 % sausų komponentų				

Superplastiklio buvo dedama 0,5 % (GOPS0; GOPS2; GOPS4; GOPS6) nuo cemento masės. V/C neplastifikuotoje ir plastifikuotoje tešloje buvo 0,30 ir 0,27 atitinkamai.

3.2.1. Grafeno oksido poveikis portlandcemenčio tešlos sklidumui

Skiedinio tešlos konsistencija yra viena iš pagrindinių savybių, nustatančių, kaip lengvai galima skiedinį maišyti, transportuoti ir sutankinti, neprarandant jo savybių. PC tešlos su GO priedu sklidumo rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Visais atvejais buvo pastebimas didėjantis sklidumas įdedant GO priedo. Cementinių tešlų be SP (GOP0, GOP2, GOP4, GOP6) sklidumas padidėjo apie ~ 4 % ir nepastebėta priklausomybės nuo GO kiekio. Plastifikuotos cementinės tešlos atveju analogiškai nežymus ~ 4–7 % sklidumo padidėjimas bandiniuose su GO priedu, tačiau reikia atkreipti dėmesį į laipsnišką sklidumo didėjimą, didinant GO priedo kiekį. Taip pat pastebima, kad tešlose be SP pridedant GO nuo 0,02 iki 0,06 %, galima pasiekti tą patį sklidumą kaip ir tešlose su 0,5 % SP kiekiu (3.2 lentelė). Gauta priklausomybė yra atvirkštinė, nei kitų autorių darbuose. Pagal kitų autorių rezultatus (Shang *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017), paprasto portlandcemenčio modifikavimas nedideliais labai oksiduoto GO kiekiais (0,02–0,04 %) (C/O = 1:2,3) žymiai sumažina cementinės tešlos sklidumą. Šiam poveikiui paaiškinti buvo pasiūlytos dvi pagrindinės hipotezės. Pagal pirmąją (Chuah *et al.*, 2014), dėl hidrofiliškumo ir didelio paviršiaus ploto GO sugeba absorbuoti vandens molekules į savo paviršių, tokiu būdu sumažindamas laisvo vandens kiekį ir tešlos sklidumą. Pasak autoriaus Shang *et al.*, (2015), neigiamo krūvio GO sąveikauja su cemento dalelėmis elektrostatinės sąveikos būdu, kuris suriša didelį kiekį laisvo vandens taip sukeldamas poveikį cementinės tešlos reologinėms savybėms. Šio darbo tyrimų rezultatai parodė, kad mažos oksidacijos GO atveju, GO ir cemento dalelių sąveika gali vykti pagal kitą mechanizmą, kurio išsiaiškinimui reikia papildomų tyrimų.

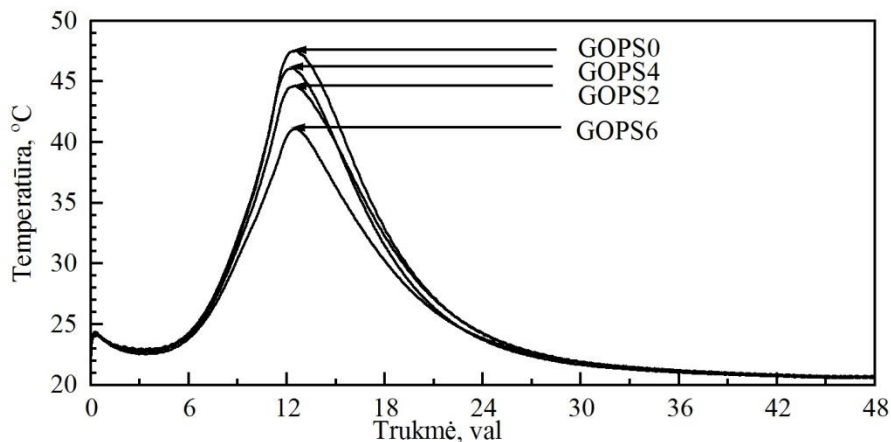
3.2 lentelė. Cementinės tešlos sklidumas

Table 3.2. Flowability of cement paste

	Be SP				Su SP			
	GOP0	GOP2	GOP4	GOP6	GOPS0	GOPS2	GOPS4	GOPS6
Sklidumas, mm	165 ±1,3	172 ±1,0	171 ±0,8	172 ±0,8	171 ±1,8	175 ±1,0	177 ±0,8	178 ±1,3

3.2.2. Grafeno oksidu modifikuoto portlandcemenčio tešlos egzoterminės reakcijos temperatūros tyrimai

3.6 paveiksle pateiktos GO modifikuotos cementinės tešlos egzoterminės reakcijos temperatūrų kreivės, nustatytos bandinių kietėjimo metu.



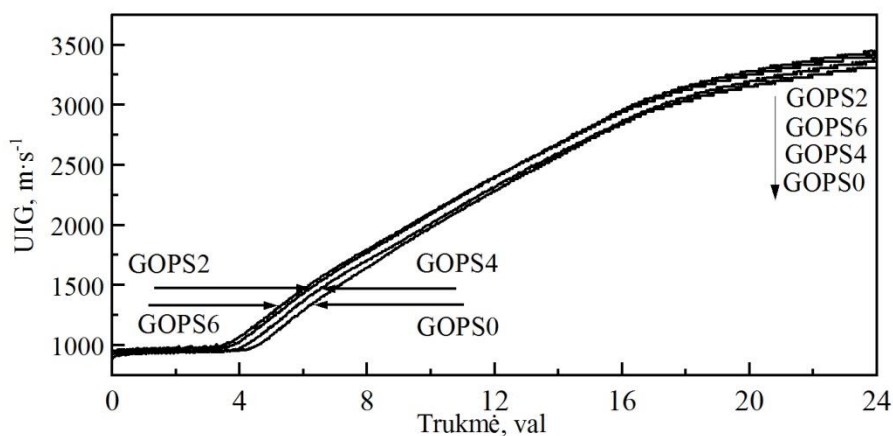
3.6 pav. Cementinės teslos hidratacijos egzoterminės reakcijos piko temperatūros priklausomai nuo grafeno oksido kiekio

Fig. 3.6. Cement hydration exothermic reaction peak temperature depending on the amount of graphene oxide

Visos kreivės turi penkis tipinius hidratacijos periodus (Taylor, 1997): pradinė reakcija, susijusi su cemento dalelių sudrėkinimu ir C_3S tirpimu; indukcinis periodas, kai sumažėja C_3S tirpimo greitis ir susidaro C–S–H gelis; greitėjimo laikotarpis, susijęs su C–S–H gelio ir CH užuomazgų susidarymu; lėtėjimo periodas ir lėtos reakcijos laikotarpis. Pradinės reakcijos metu kontrolinės GOPS0 kompozicijos teslos temperatūra pasiekė ~ 24 °C. Indukcijos periodas truko apie 4 valandas. Didžiausia GOPS0 bandinio hidratacijos temperatūra pasiekė ~ 48 °C maždaug po 12,5 valandos. Pridedant 0,02 %, 0,04 % ir 0,06 % GO priedo, pirminės reakcijos temperatūra nepasikeitė, o maksimali temperatūra buvo pasiekama tuo pačiu laiku, t. y. po 12,5 valandos. Tačiau didžiausia egzoterminės reakcijos temperatūra pasiekta GOPS2 bandinyje ir siekė ~ 44 °C; GOPS4 bandinyje ~ 46 °C ir GOPS6 bandinyje ~ 41 °C temperatūros. Autoriai Q. Wang *et al.* (2015) taip pat nurodė, kad hidratacijos išskiriamos šilumos kiekiai portlandcemenčio kompozicijose sumažėja, padidinus GO kiekį. Panaši tendencija stebima ir mūsų atveju – išsiskiriančios šilumos kiekis sumažėja pridėjus GO priedo.

3.2.3. Struktūros formavimosi ypatumai, naudojant ultragarso impulso greičio matavimus

3.7 paveiksle pateiktos nustatytos, priklausomai nuo GO kiekio, UIG plastifikuotoje cemento tesloje, priklausomybės kintant laikui.



3.7 pav. Plastifikuotos tešlos ultragarso impulso sklidimo greičio priklausomybė nuo grafeno oksido kiekio kintant laikui

Fig. 3.7. Plasticized Portland cement ultrasound pulse velocity depending on the amount of graphene oxide over time

Pradiniame etape, prieš tešlai pradėdant rišti, ultragarso impulso greičio vertė visose tešlos kompozicijose buvo apie 980 m/s. Vėliau pastebėtas UIG augimas, susijęs su tešlų rišimusi ir jų tankio didėjimu. GO priedas sutrumpino cementinės tešlos hidratacijos indukcinį periodą, t. y. pagreitino tešlos kietėjimą ir struktūros tankėjimą. GOPS0 indukcinis periodas buvo ilgiausias ir tęsėsi apie 4,5 valandas. GOPS6, kuriame yra 0,06 % GO priedo, parodė trumpiausią indukcinį periodą ~ 3,5 valandas. Po 24 valandų matavimo UIG visose GO modifikuotose tešlose buvo didesnis, nei kompozicijoje be GO priedo. Tai nurodo tankesnę struktūrą. Tačiau negalima nurodyti tiesioginės priklausomybės tarp GO kiekio ir UIG padidėjimo. Bandiniai, turintys 0,02 % ir 0,06 % GO priedo, parodė panašius rezultatus – UIG atitinkamai 3450 m/s ir 3420 m/s, o UIG GOPS4 kompozicijos bandiniuose atitiko vidutinę 3350 m/s vertę. UIG GOPS0 kompozicijos bandiniuose be GO priedo po 24 val buvo 3300 m/s.

Tešlos sklidimo, kartu su hidratacijos egzoterminės reakcijos temperatūromis ir UIG tyrimų rezultatais parodė, kad GO turi įtakos cementinių tešlų hidratacijai. Sklidimo tyrimas, kuris buvo atliktas iškart po maišymo, rodo, jog GO modifikuotų cementinių tešlų sklidumas didėja. Tai rodo, jog pradiniame etape (iškart po maišymo), panašiai kaip superplastiklis, GO gali veikti cemento daleles kaip elektrostatinis dispergatorius. Kita vertus, GO, turintis epoksilo, karboksilo, karbonilo, hidroksilo funkcines grupes, gali veikti kaip papildomų kristalizacijos centrų susidarymą ir pagreitinti hidratų kristalizaciją bei cementinės tešlos kietėjimo procesą. Tai patvirtina trumpesnis indukcinis periodas bandi-

niuose turinčiuose GO. Taip pat reikia pažymėti tai, kad ankstyvajame hidratacijos periode, portlandcemenčio su GO priedu, kompozicijose formuojasi tankesnė struktūra.

3.2.4. Porų formavimosi ypatumai, esant skirtingam grafeno oksido kiekiui

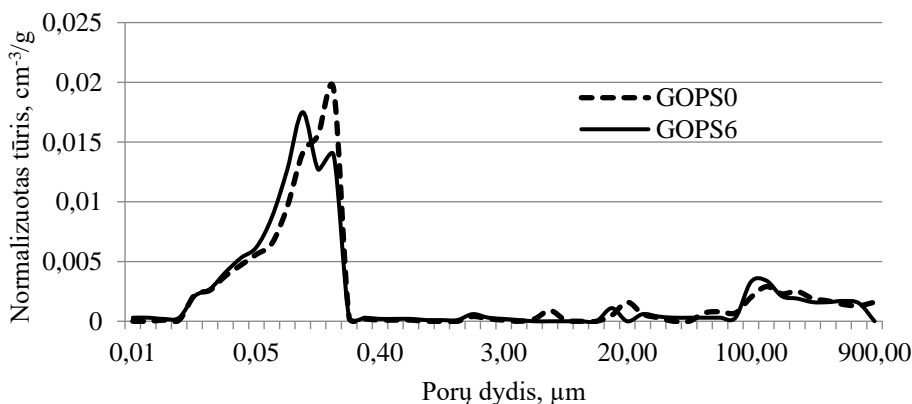
Gyvsidabrio porometrijos tyrimų rezultatai, pateikti 3.3 lentelėje, rodo, kad portlandcemenčio akmens poringumas keičiasi priklausomai nuo GO kiekio.

3.3 lentelė. Portlandcemenčio akmens porų charakteristikos

Table 3.3. Characteristics of Portland cement stone pores

Charakteristika	GOPS0	GOPS6
Poringumas, %	22,87	22,51
Bendras porų paviršiaus plotas, m ² /g	5,31±0,27	6,00±0,30
Vidutinis porų dydis, μm	0,084±0,0042	0,073±0,0037

Nustatyta, kad GOPS6 kompozicijos portlandcemenčio akmens bandinio su 0,06 % GO priedu, vidutinis poringumas po 28 parų kietinimo ir po džiovinimo 50 °C temperatūroje, palyginus su portlandcemenčio akmens kontroliniu bandiniu GOPS0, sumažėjo nuo 22,87 % iki 22,51 % t. y. – 0,36 %.



3.8 pav. Portlandcemenčio akmens normalizuoto tūrio priklausomybė nuo porų dydžio esant skirtingam grafeno oksido kiekiui

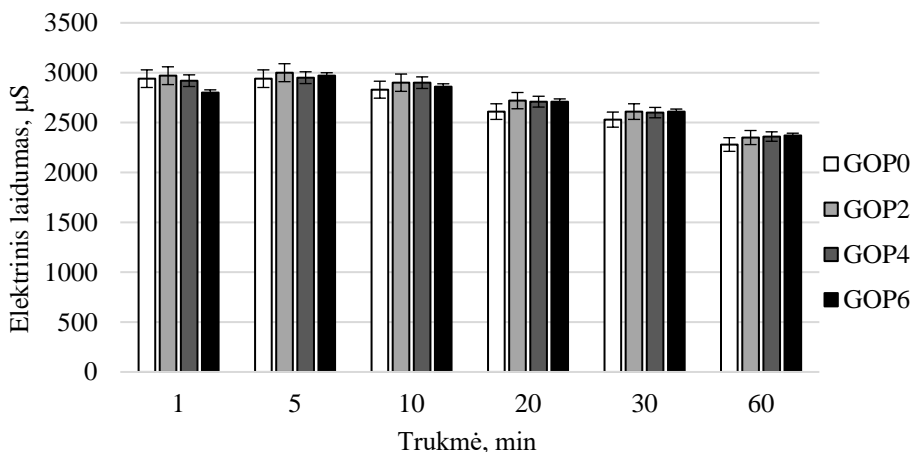
Fig. 3.8. Pore size dependence of normalized volume of Portland cement stone depending on the amount of graphene oxide

Tai yra, todėl, kad medžiaga yra tankesnė, dėl kapiliarinės porose susidariusių hidratacijos produktų (Long et al., 2018a), dėl GO priedo įtakos. Tai rodo ir vidutinis porų dydis, kuris sumažėjo nuo 0,084 μm iki 0,073 μm . Dėl to, kad sumažėjo vidutinis porų dydis, bendras porų paviršiaus plotas padidėjo nuo 5,31 m^2/g , kontroliniame portlandcementinio akmens bandinyje, iki 6,00 m^2/g GOPS6 bandinyje t. y. – 13 %.

Iš 3.8 paveikslo matome, jog poringumo skirtumui esant tik 0,36 %, porų dydis ir jų tūris skiriasi tarp kontrolinių portlandcementinio akmens bandinių ir portlandcementinio bandinių su GO priedu. GOPS6 bandiniuose susidaro poros, kurios yra mažesnės, nei kontrolinio portlandcementinio akmens bandinio. Didžiausias stebimas GOPS6 bandinio pikas yra ties 0,08 μm , o kontrolinio bandinio – 0,10 μm .

3.2.5. Grafeno oksido poveikis portlandcementinio ankstyvajam hidratacijos periodui

Atlikus portlandcementinio suspensijos EL tyrimus ($V/C = 5$), pastebėta, kad po 5 minučių nuo cemento ir vandens sąlyčio ir iki 60 minučių, jonų išsiskyrimas suspensijoje yra didesnis bandiniuose su 0,02; 0,04 ir 0,06 % GO priedu, nei kontroliniame bandinyje, kuriame nėra grafeno oksido priedo. Greitesnis jonų išsiskyrimas skatina hidrataciją. Pirmąją minutę, lyginant su kontroliniu bandiniu, kuriame nėra GO, jonų išsiskyrimas yra mažesnis su 0,06 % GO priedu.

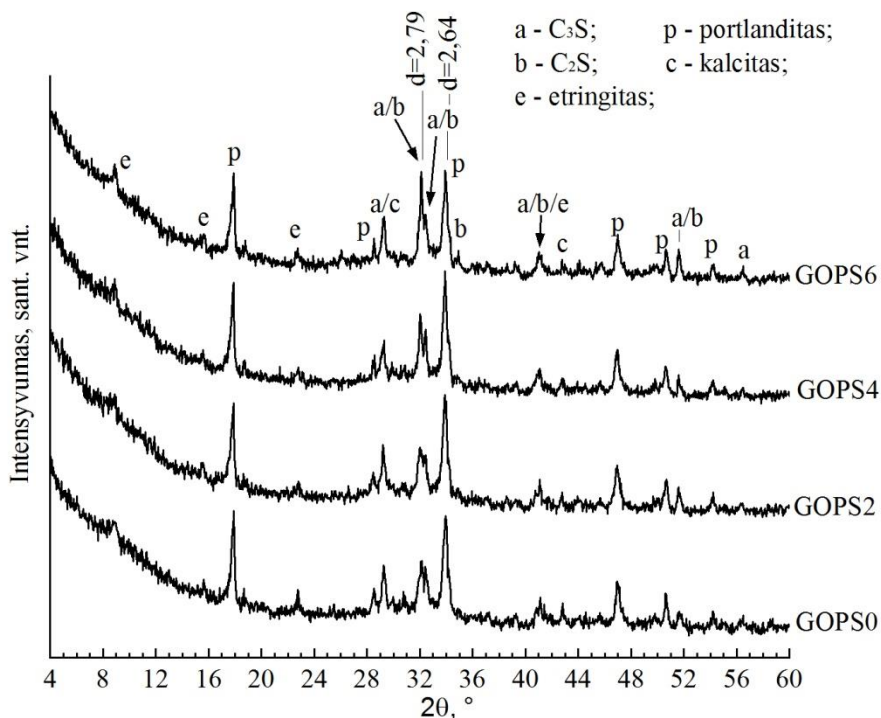


3.9 pav. Cemento suspensijų su skirtingais grafeno oksido kiekiais elektrinio laidumo priklausomybė kintant laikui

Fig 3.9. Electrical conductivity dependence of time in cement suspensions with different amounts of graphene oxide

3.2.6. Grafeno oksidu modifikuoto portlandcemenčio akmens struktūros tyrimai rentgenofaziniais ir skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos metodais

3.10a paveiksle pateikti PC akmens po 28 parų kietėjimo XRD tyrimo rezultatai. Identifikuoti charakteringi portlandcemenčio hidratacijos produktai: portlanditas CH arba $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei entringitas $\text{C}_3\text{AS}_3\text{H}_{32}$, ir nehidratavę cemento mineralai alitas C_3S bei belitas C_2S .

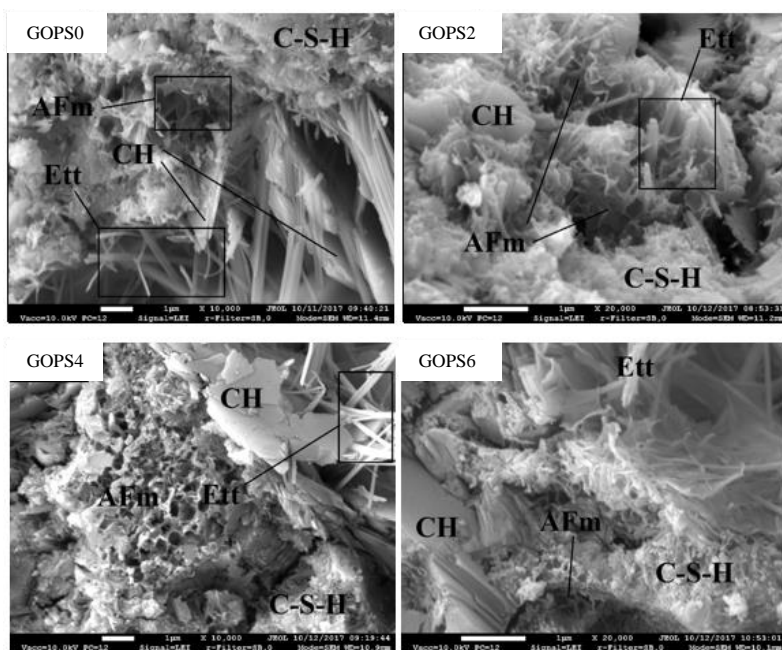


3.10 pav. Cementinio akmens po 28 parų kietėjimo rentgenogramos ir pagrindiniai smailių intensyvumai priklausomai nuo grafeno oksido kiekio

Fig. 3.10. X-Ray diffraction of cement stone after 28 days of curing curves and main peaks intensities depending on graphene oxide

Mažai išreikštas difrakcijos kreivių išgaubtumas tarp $\sim 27^\circ$ ir $\sim 35^\circ$ 2-teta yra susijęs su amorfinio C–S–H gelio buvimu – pagrindiniu portlandcemenčio hidratacijos produktu, kurio identifikavimas su rentgeno spindulių difraktometru yra ribotas. Kaip matyti iš pateiktų rentgenogramų, cemento akmens su GO

difrakcinės kreivės mažai skiriasi nuo kontrolinio bandinio. Šie rezultatai gerai sutampa su kitų autorių paskelbtais rezultatais (Murugan *et al.*, 2016; L. Wang *et al.*, 2017). Tačiau atkreiptinas dėmesys į nedidelį pagrindinių priskirtinų CH ($d = 2,64 \text{ \AA}$) ir nesureagavusių cemento mineralų C_2S ir C_3S ($d = 2,79 \text{ \AA}$) smailių intensyvumo svyravimus. Pridėjus 0,02 %, 0,04 % ir 0,06 % GO priedo, pagrindinės CH smailės intensyvumas padidėjo atitinkamai 4 %, 10 % ir 12 % (3.10b pav.). Autorius L. Wang *et al.* (2017) ir K. Gong *et al.* (2014) savo darbuose taip pat rodo apie CH kristalų dydžio ir kiekio padidėjimą, pridėjus 0,02 % – 0,08 % GO. $C_3S + C_2S$ smailės intensyvumas pastebimai nepakito, pridėdant 0,02 % GO, po to padidėjo 15 % ir 42 %, pridėdant atitinkamai 0,04 % ir 0,06 % GO.



3.11 pav. Cementinio akmens, po 28 parų kietėjimo, morfologija: AFm – trikalcio aluminato monosulfato hidratas; CH – portlanditas (kalcio hidroksidas); C–S–H – kalcio silikato hidratas; Ett – etringitas (kalcio trisulfoaluminato hidratas) (GOP0; GOP4 – $\times 10000$; GOP2; GOP6 – $\times 20000$)

Fig. 3.11. Morphology of cement stone, after 28 days hardening: AFm – tricalcium aluminate monosulphate hydrate; CH – portlandite (calcium hydroxide); C–S–H – calcium silicate hydrate; Ett – ettringite (calcium trisulfoaluminate hydrate) (GOP0; GOP4 – $\times 10000$; GOP2; GOP6 – $\times 20000$)

Siekiant įvertinti GO (C/O santykis ~ 4) modifikuoto cementinio akmens mikrostruktūros pokyčius, buvo atlikta GOPS serijos cemento tešlų kietintų 1, 3, 7, 14 ir 28 paras, SEM analizė. 3.11 paveiksle pateikti charakteringos cemento akmens struktūros vaizdai po 28 parų kompozicijų kietėjimo. Visuose bandiniuose stebimos portlandito plokštelės, etringito adatos, kalcio silikato hidratai (C–S–H) ir trikalcio aluminato monosulfato hidratai (AFm). Likusią sukietėjusios cemento tešlos dalį sudaro daugiausia kompaktiška medžiaga be specifinių struktūros bruožų. Sukietėjusios cemento tešlos porų paviršius buvo padengtas CH plokštelėmis ir etringito adatomis. Cemento akmens, modifikuoto GO priedu, mikrostruktūra beveik nesiskyrė nuo kontrolinio bandinio.

3.3. Grafeno oksidu modifikuoto portlandcemenčio skiedinio fizikinių ir mechaninių savybių tyrimai

Šiame poskyriuje aprašyti GO priedu modifikuotų cementinio skiedinio bandinių mechaninės savybės. Buvo parinktos portlandcemenčio skiedinio sudėtys (3.4 lentelė) su skirtingai GO kiekiais (0,02 %; 0,04 %; 0,06 %; 0,10% ir kontroliniai be GO priedo), kurios susidarė iš vienos dalies (25 %) portlandcemenčio ir trijų dalių smėlio (75 %). Superplastiklis sudarė 0,5 % nuo cemento masės ir virš 100 % sausų komponentų. V/C portlandcemenčio skiedinio tešloje buvo 0,50 %.

3.4 lentelė. PC skiedinio sudėtys (masės %)

Table 3.4. Composition of cement mortar (mass %)

Žymuo	Medžiagos, masės %				V/C
	PC	SM	SP*	GO*	
GOM0	25	75	0,5	–	0,50
GOM2	25	75	0,5	0,02	0,50
GOM4	25	75	0,5	0,04	0,50
GOM6	25	75	0,5	0,06	0,50
GOM10	25	75	0,5	0,10	0,50
* – nuo cemento masės virš 100 % sausų komponentų					

Nustatyta, kad GO priedas didina cemento tešlos sklidumą (3.2 lentelė), taip pat padidino ir skiedinio sklidumą (3.5 lentelė). Sklidumo rodiklis padidėjo 4–7 % palyginus su kontroliniu skiediniu.

3.5 lentelė. Portlandceemenčio skiedinio sklidumas**Table 3.5.** Flowability of Portland cement mortar

Skiedinys	GOM0	GOM2	GOM4	GOM6	GOM10
Sklidumas, mm	195±2,0	200±2,5	205±2,3	205±2,0	208±2,3

3.12 paveiksle pavaizduotas 7 ir 28 parų kietėjusių GO modifikuotų skiedinio bandinių gniuždymo stipris. Po 7 parų GO priedo įtaka skiedinio bandinių, kurių sudėtyje yra 0,02 % ir 0,04 % GO priedo, gniuždymo stipriui, buvo nereikšminga. Kai pridėta 0,06 % GO, gniuždymo stipris padidėjo 10,5 %. Ryškesnis poveikis pastebėtas po 28 parų kietėjimo. Nustatyta, kad visų GO priedu modifikuotų skiedinio bandinių gniuždymo stipris, palyginti su kontroliniu bandiniu be GO, padidėjo. Laipsniškas gniuždymo stiprio didėjimas (10,5 % – 21,7 %), stebimas didinant GO kiekį nuo 0,02 % iki 0,06 %. Didžiausias 21,7 % padidėjimas buvo gautas su 0,06 % GO priedo kiekiu. Nors gniuždymo stiprio didėjimo tendencija buvo nustatyta GO priedo intervale iki 0,06 %, buvo paruošta papildoma skiedinio GOM10 kompozicijos sudėtis su 0,1 % GO: panašus ~ 10 % gniuždymo stiprio efektas buvo gautas po 7 parų kietėjimo, o po 28 parų skiedinio, kurio sudėtyje yra 0,1 % GO priedo, gniuždymo stiprio padidėjimas buvo 12 % mažesnis nei skiedinio su 0,6 % GO.

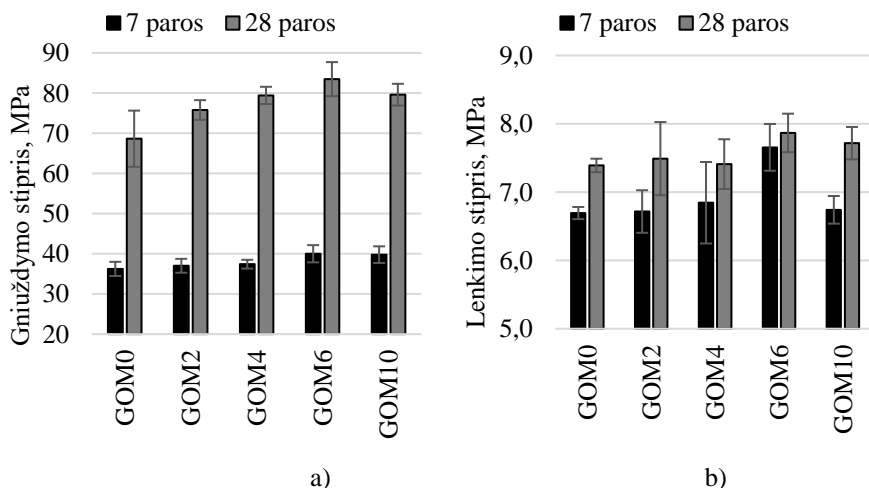
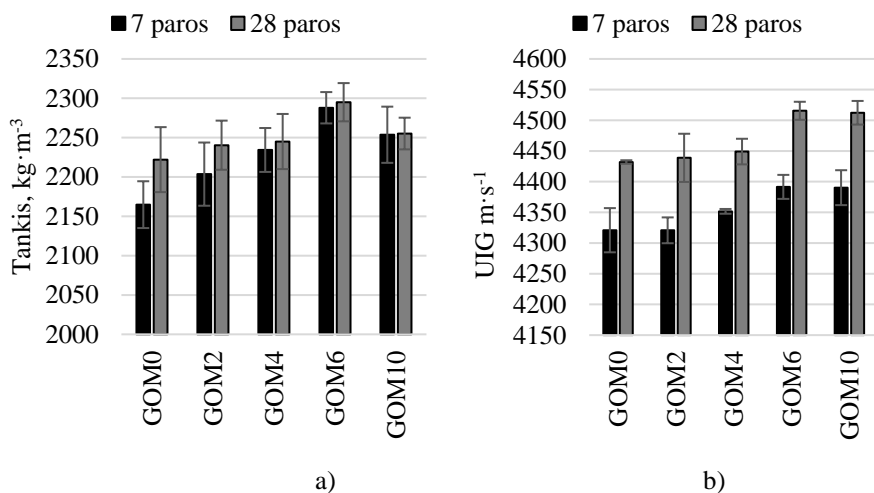
**3.12 pav.** Portlandceemenčio skiedinio bandinių mechaninės savybės: a) gniuždymo stipris po 7 ir 28 parų kietėjimo; b) lenkimo stipris po 7 ir 28 parų kietėjimo

Fig. 3.12. Portland cement mortar specimens mechanical properties: a) compressive strength of mortar specimens cured for 7 and 28 days; b) flexural strength of mortar specimens cured for 7 and 28 days

GO poveikis skiedinio bandinių lenkimo stipriui buvo mažesnis (3.21b pav.). Nedidelis bandinių lenkimo stiprio padidėjimas gali būti pastebimas tik pridėjant 0,06 % GO: po 7 parų kietėjimo bandinių lenkimo stipris padidėjo 14,3 %; tačiau ilgiau kietėjusiuose skiedinio bandiniuose šis poveikis buvo mažesnis ir siekė ~ 3 % skirtumo tarp GO modifikuoto ir kontrolinio bandinio.

Siekiant įvertinti GO priedo kiekio įtaką portlandcementinio skiedinio bandinių gniuždymo stipriui, eksperimentinių duomenų pagrindu buvo nustatytas ryšys tarp GO kiekio, tankio ir betono bandinių gniuždymo stiprio. Gautas standartinis nuokrypis $S_r = 3,15$ MPa ir determinacijos koeficientas $R^2 = 0,7959$. Kadangi tiesinės regresijos, mažiausio kvadrato metodo, P reikšmė = 0,01, reiškia, kad tarp nagrinėjamų rodiklių yra stiprus ryšys (nes P reikšmė, mažesnė nei 0,05 yra statistškai reikšminga). Kadangi $R^2 = 0,7959$, galima teigti, jog 79,59 % skiedinio bandinių gniuždymo stiprio verčių yra paaiškinamos nepriklausomais kintamaisiais (GO kiekis ir tankis).

GO modifikuotų skiedinio bandinių tankis nustatytas po 7 ir 28 parų kietėjimo (3.13a pav.).



3.13 pav. Portlandcementinio skiedinio bandinių fizikinės savybės: a) tankis po 7 ir 28 parų kietėjimo; b) ultragarso impulse sklaidimo greitis po 7 ir 28 parų kietėjimo

Fig. 3.13. Portland cement mortar specimens physical properties: a) dry bulk density strength of mortar specimens cured for 7 and 28 days; b) ultrasound pulse velocity of mortar specimens cured for 7 and 28 days

Kontrolinio bandinio GOM0, po 7 parų kietėjimo, tankis buvo 2165 kg/m³. Pridėjant 0,02 %, 0,04 % ir 0,06 % GO priedo, laipsniškai padidėjo skiedinio bandinių tankis iki 2204, 2234 ir 2288 kg/m³; toliau didinant GO kiekį (0,1 %),

tankis sumažėjo. Panašus GO poveikis pasiektas ir po 28 parų kietintų skiedinio bandiniams – kompozicijos tankis su 0,06 % GO buvo didžiausias. Tačiau kuo didesnis buvo GO priedo kiekis skiedinyje, tuo mažesnis buvo bandinių, kietintų 28 paras, tankis, palyginti su 7 parų kietinimu. Galiausiai, bandinio GOM6, tankis po 28 parų šiek tiek skyrėsi nuo tankio po 7 parų, o tai rodo, kad GO modifikacija turi daug didesnę įtaką struktūros tankiui ankstyvo kietėjimo laikotarpiu.

UIG matavimo rezultatai bandiniuose (3.13b pav.) parodė, kad UIG laipsniškai didėjo, didinant GO kiekį ir pasiekė maksimalų dydį su 0,06 % GO, o tai rodo koreliaciją su tankio matavimų rezultatais ir mechaninėmis savybėmis. UIG padidėjimas greičiausiai gali būti susijęs su trimis veiksniais: tankesne struktūra, mažesniu poringumu ir C–S–H gelio kiekio padidėjimu. Tačiau gautų rentgeno spindulių difraktometrijos ir egzotermijos kreivių rezultatai parodė, kad hidratacijos procesas šiek tiek sulėtėjo, pridėjus GO priedo: padidėjo nesureagavusių mineralų (C_3S , C_2S) kiekis. Tuo pačiu metu šiek tiek padidėjo kristalinių hidratacijos produktų (CH) tūris. Todėl mažai tikėtina, kad GO modifikuotose cementiniuose skiediniuose susidarė daugiau C–S–H gelio. Matomai, skiedinio bandinių tankio ir UIG padidėjimas gali būti susijęs su pirmais dviem veiksniais. Porų tūrio sumažėjimą sukietintame skiedinyje, pridėjus GO, taip pat aprašė autoriai Q. Wang *et al.* (2015) ir autorius Murugan *et al.* (2016).

Siekiant įvertinti tankio didėjimo poveikį skiedinio bandinių stipriui, gautos vertės buvo perskaičiuotos į stiprio rodiklį f_s , atitinkantį vieną pasirinktą tankį (Laukaitis *et al.*, 2012) (3.6 lentelė). Nustatyta, kad 7 paras kietėjusių GO modifikuotų skiedinio bandinių stipris skiriasi nuo kontrolinio bandinio stiprio, tačiau f_s verčių pokytis buvo maždaug ± 1 MPa, todėl galima daryti prielaidą, kad skiedinio bandinio faktinis stipris po 7 parų kietėjimo (3.12 pav.) gali būti tiesiogiai susijęs su tankio padidėjimu. 28 parų kietėjusių skiedinio bandinių atveju apskaičiuoto stiprio reikšmės f_s padidėjo, padidėjus GO kiekiui iki 0,06 %, o tai rodo, kad be tankio yra ir kitų veiksnių, lemiančių mechaninių savybių pagerėjimą.

3.6 lentelė. Redukuotas portlandcementinio skiedinio bandinių gniuždymo stipris f_s , MPa
Table 3.6. Reduced compressive strength of Portland cement mortar samples f_s , MPa

Žymuo	7 dienos	28 dienos
GOM0	36,2	68,6
GOM2	35,7	74,6
GOM4	35,1	77,8
GOM6	35,8	80,1
GOM10	36,7	77,3

Keli mechanizmai, paaiškinantys skiedinio bandinių gniuždymo stiprio padidėjimą, kurie nesusiję su kristalų morfologijos pokyčiais, buvo pasiūlyti kitų autorių, atrodo galimi: 3D tinklo sukūrimas dėl cheminės reakcijos tarp COOH grupių GO lakštų kraštuose ir $\text{Ca}_2^+ \text{Ca(OH)}_2$ cemento sistemoje (M. Wang *et al.*, 2016); stiprių ryšių su C–S–H susidarymas hidratacijos metu, dėl funkcinų grupių patekimo į reaktyvias vietas (Chuah *et al.*, 2014); įtrūkimų kontrolė dėl geresnio mechaninio sujungimo ir stiprios sąveikos tarp įtrūkimų ir GO plokštelių (Pan *et al.*, 2015). Šių mechanizmų aiškinimams reikalingi papildomi tyrimai, todėl šiame darbe nenagrinėjami.

Atlikti 3.2 ir 3.3 poskyriuose tyrimai rodo, kad GO priedas su padidintu C/O santykiu yra aktyvus priedas lemiantis portlandcemenčio hidrataciją, dėl ko sutankėja cementinio akmens ir skiedinio mikrostruktūra, didėja mechaninės cementinių medžiagų charakteristikos.

3.4. Kalcio aluminatinio cemento kompozicijų tyrimų rezultatai

Šiame poskyriuje pateikti kalcio aluminatinio cemento tešlos tyrimai ir parinktos kalcio aluminatinio cemento sudėtys (3.7 lentelė) su skirtingu GO kiekiu (0,07 %, 0,14 %, 0,28 %, nuo cemento masės ir kontroliniai, be GO priedo). Kalcio aluminatinio cemento tešlos, kurios buvo ruošiamos mikrostruktūros tyrimams (XRD ir SEM) V/C – 1,00, o tešlos paruoštos struktūros formavimuisi ir hidratacijos ypatumams, V/C – 0,35 (nebent nurodyta kitaip).

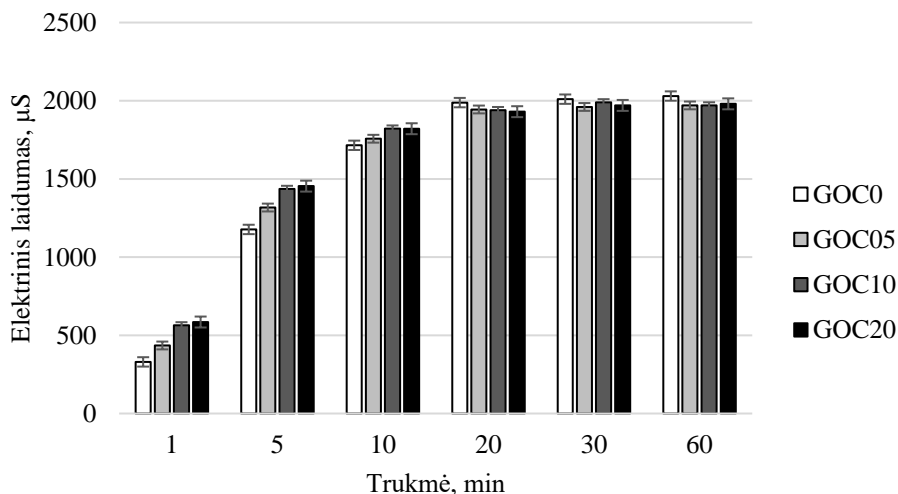
3.7 lentelė. Kalcio aluminatinio cemento rišiklio sudėtys

Table 3.7. Composition of calcium aluminate cement binders

Žymuo	Medžiagos, masės %		V/C
	CAC	GO*	
GOC0	100	–	0,35
GOC05	100	0,07	0,35
GOC10	100	0,14	0,35
GOC20	100	0,28	0,35
GOC01	100	–	1,00
GOC201	100	0,28	1,00
* – daugiau nei 100 % sausų medžiagų			

3.4.1. Grafeno oksido poveikis kalcio aliuminatinio cemento ankstyvajam hidratacijos periodui

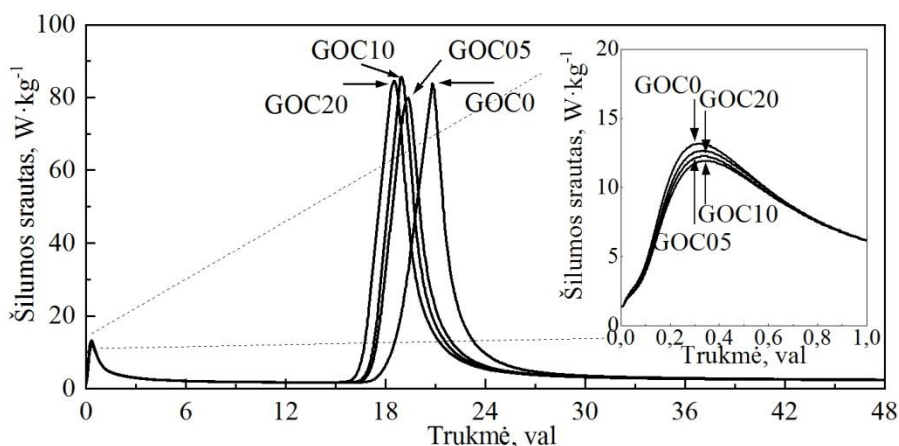
CAC suspensijos EL tyrimai rodo, kad grafeno oksido priedas skatina jonų išsiskyrimą į cementinę suspensiją ($V/C = 5$) (3.14 pav.). EL, praėjus 1 min. po cemento ir vandens kontakto, GOC0 kompozicijos suspensijoje yra mažiausias ir siekia 320 μS , EL GOC05 kompozicijos suspensijoje siekia 430 μS , GOC10 – 590 μS , GOC20 – 600 μS . Panaši EL didėjimo tendencija, priklausomai nuo grafeno oksido kiekio suspensijose, stebima po 5 min ir 10 min. Vadinasi, grafeno oksidas skatina jonų išsiskyrimą, cemento mineralų kristalų tirpimą, o tai greitina hidratacijos presą. Po 20 min EL visais atvejais yra panašus ir siekia 2000 μS . Tai parodo prasidėjusį indukcinį hidratacijos procesą.



3.14 pav. Kalcio aliuminatinio cemento suspensijų su skirtingais grafeno oksido kiekiais elektrinio laidumo priklausomybė kintant laikui

Fig. 3.14. Dependence of electrical conductivity of calcium aluminate cement suspensions with different amounts of graphene oxide over time

Kalorimetrijos tyrimai rodo (3.15 pav.), kad sumaišius kalcio aliuminatinį cementą su vandeniu arba GO ir vandens suspensija, I hidratacijos etape sudrėksta cemento dalelės paviršius bei pradeda tirpti cemento mineralų kristalai ir išsiskiria iki 14 W/kg šilumos kiekis. Reikia pažymėti, kad cemento tešlose su GO priedu, išsiskyrusios šilumos kiekiai yra nežymiai mažesni.

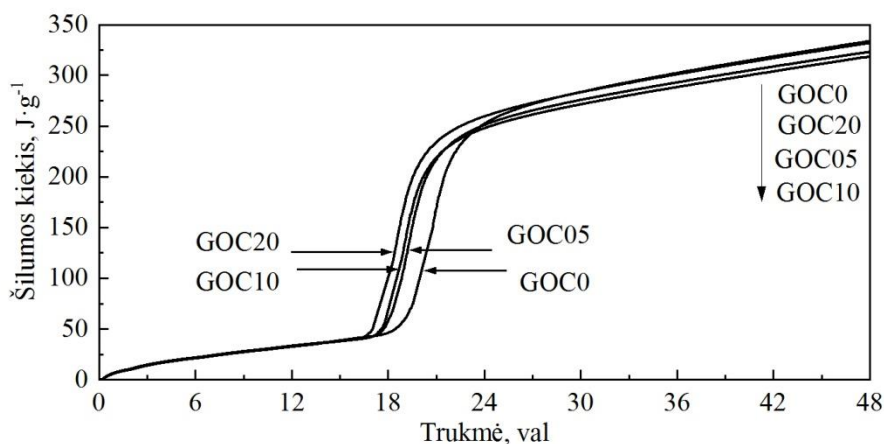


3.15 pav. Kalcio aluminatinio cemento šilumos srauto išsiskyrimo priklausomybė nuo grafeno oksido kiekio kintant laikui ($V/C = 0,35$)

Fig. 3.15. Time dependence of heat flow in calcium aluminate cement paste at different amounts of graphene oxide ($W/C = 0.35$)

II hidratacijos etape po 20 min. procesas pradeda lėtėti ir maždaug 16 val. vyksta indukcinis cemento hidratacijos periodas. Šiame etape papildomai tirpsta cemento mineralai, formuojasi kristalo hidratų užuomazgos, didėja jonų koncentracija (Pacewska *et al.*, 2012). Pasibaigus indukciniam periodui, prasideda III hidratacijos etapas – vyksta ženklus šilumos išsiskyrimas, kurio metu vyksta cemento hidratų kristalizacija. Matome, kad GOC20 cemento tešlos kompozicijos šilumos srauto maksimumas fiksuojamas anksčiausiai t. y. po 18,5 val. Cemento tešlos GOC10 kompozicijose šilumos srauto maksimumas fiksuojamas po 19,0 val., GOC05 – po 19,5 val. Cemento tešlos GOC05 kompozicijos šilumos srauto maksimumas yra mažiausias ir siekia 79.64 W/kg. Kontroliniame bandinyje šilumos srauto maksimumas fiksuojamas vėliausiai t. y. po 21,0 val. Vadinasi grafeno oksido priedas, esantis tešloje greitina cemento hidratacijos procesą. Maždaug po 24 val. procesai sulėtėja ir išsiskyrusios šilumos kiekis ženkliai sumažėja (IV etapas).

Bendro išsiskyrusios šilumos kiekio tyrimų rezultatai pateikti 3.16 pav. Tyrimai rodo, kad kontrolinė cemento kompozicijos tešla GOC0 ir GOC20 su 0,28 % grafeno oksido priedu pasižymi didžiausiu bendru išsiskyrusios šilumos kiekiu. Reikia pažymėti, kad bendram išsiskyrusios šilumos kiekiui neturi įtakos 2,5 val. anksčiau prasidėjusi cemento kompozicijos tešlos GOC20 kristalizacija (III hidratacijos etapas). GOC05 ir GOC10 cemento tešlos kompozicijose bendras išsiskyrusios šilumos kiekis yra panašus ir maždaug 4 % mažesnis nei cemento tešlos kompozicijose GOC0 ir GOC20.

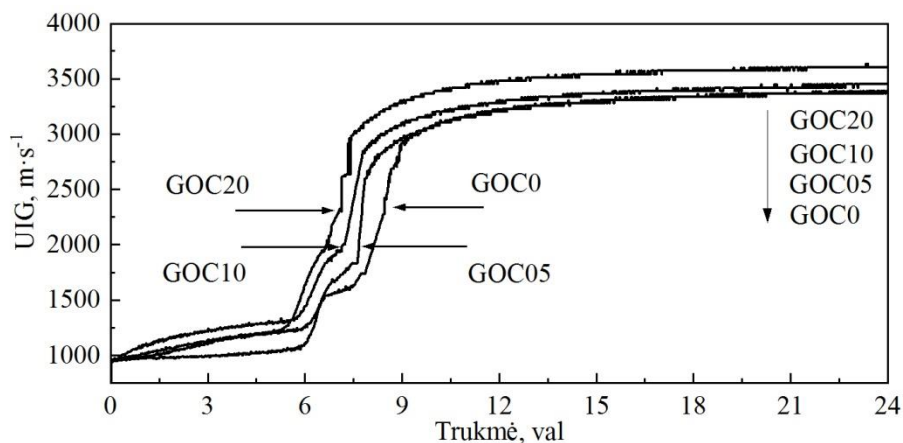


3.16 pav. Kalcio aluminatinio cemento tešlos šilumos kiekio išsiskyrimo priklausomybė nuo grafeno oksido kiekio kintant laikui ($V/C = 0,35$)

Fig. 3.16. Time dependence of amount of heat in calcium aluminate cement paste at different amounts of graphene oxide ($W/C = 0.35$)

3.4.2. Grafeno oksido poveikis kalcio aluminatinio cemento hidratacijos egzotermijos reakcijos temperatūrai ir ultragarso impulso greičio sklidimui

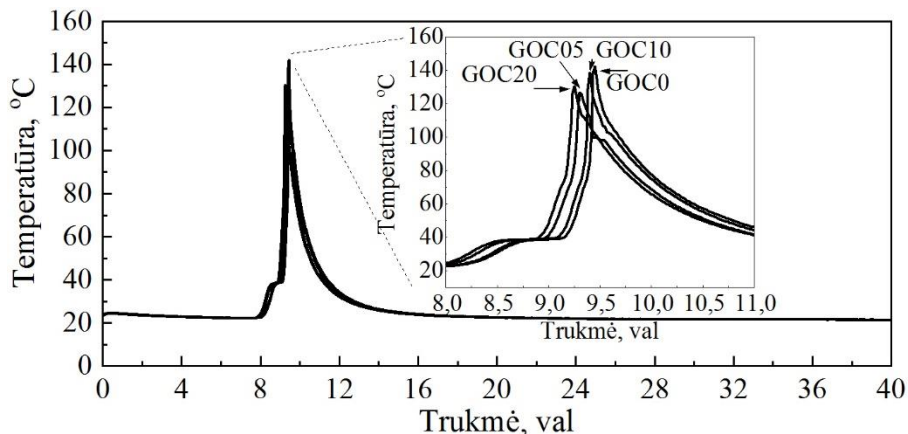
Atlikus ultragarso sklidimo greičio (3.17 pav.) kalcio aluminatinio cemento tešloje tyrimus, nustatyta, jog visų bandinių ultragarso impulso sklidimo greitis pirmąją valandą buvo apie ~ 1000 m/s. GOC20 kompozicijos bandinio su didžiausiu GO kiekiu (0,28%), kristalizacijos procesas prasidėjo anksčiausiai ir po 24 valandų pasiekta didžiausia ~ 3600 m/s ultragarso impulso greičio sklidimo vertė. Mažiausia ultragarso impulso greičio ~ 3300 m/s sklidimo vertė po 24 valandų nustatyta kontroliniame bandinyje. GOC05 kompozicijos bandinio, su 0,07 % GO priedu, ultragarso impulso greičio sklidimo vertė po 24 valandų yra šiek tiek didesnė, nei kontrolinio bandinio, kuriame nėra GO priedo ir siekia ~ 3360 m/s, o kompozicijos GOC10 bandinio, su 0,14% GO priedu, ultragarso impulso sklidimo greitis ~ 3450 m/s. Kaip matome GO 0,07 %, 0,14% ir 0,28 % priedo kiekis didina ultragarso impulso sklidimo vertę tešloje 2 %, 5 % ir 9 %, atitinkamai, lyginant su kontroline kompozicija GOC0, kurioje nebuvo GO priedo. Šie tyrimai rodo, kad ankstyvajame kalcio aluminatinio cemento hidratacijos periode (24 valandos) kompozicijose su GO priedu mikrostruktūra yra tankesnė.



3.17 pav. Ultragarso sklaidimo greitis kalcio aluminatinio cemento tešloje priklausomai nuo grafeno oksido kiekio kintant laikui ($V/C = 0,35$)

Fig. 3.17. Time dependence of ultrasound pulse velocity on calcium aluminate cement paste at different amounts of graphene oxide ($W/C = 0,35$)

Hidratacijos egzoterminės reakcijos temperatūros tyrimas (3.18 pav.) patvirtino kalorimetrijos tyrimamais gautus rezultatus ($V/C = 0,35$). GO priedas greitina cementinės kompozicijos tešlos hidrataciją.



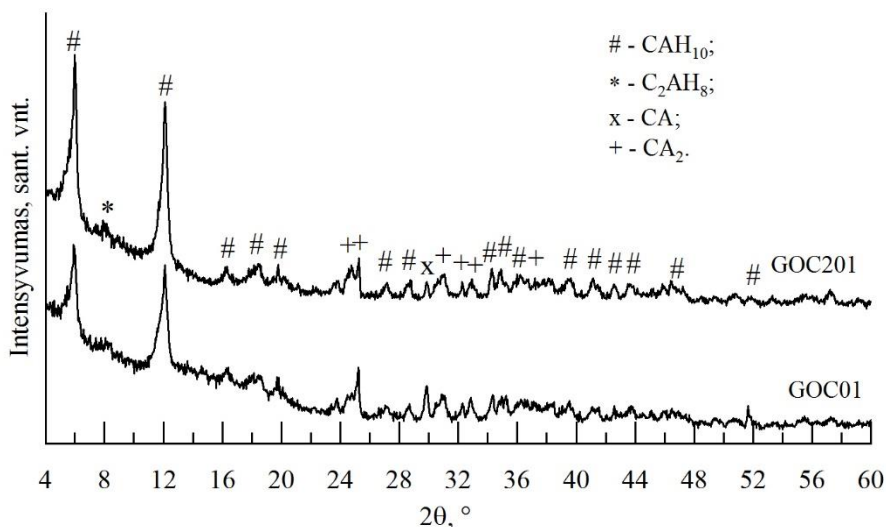
3.18 pav. Kalcio aluminatinio cemento tešlos egzoterminės reakcijos temperatūros priklausomybė nuo grafeno oksido kiekio kintant laikui

Fig. 3.18. Exothermic reaction temperature dependence of time in calcium aluminate cement paste at different amounts of graphene oxide

Kompozicijos GOC20 bandinyje su 0,28 % GO priedu, egzotermijos reakcijos temperatūros maksimumas buvo pasiektas ~ 20 min. greičiau, nei kompozicijos GOC0 bandinio, kuriame nebuvo GO priedo. Kompozicijos GOC20 bandinio, kuriame buvo 0,28 % GO priedo egzoterminės reakcijos temperatūra siekė ~ 130 °C ir buvo ~ 10 °C mažesnė nei kontrolinio bandinio temperatūra, kuri siekė ~ 140 °C. Aukšta egzoterminės reakcijos temperatūra siejama su bandymo metodu, nes bandinys buvo dedamas į izoliacinę dėžę. Panaši tendencija stebima ir egzoterminės reakcijos temperatūros tyrimuose su portlandcemenčiu (3.2.2 poskyrius), kai išsiskiriančios šilumos kiekis sumažėja pridėjus GO priedo. Tačiau PC ir CAC egzoterminės reakcijos temperatūrų tyrimas išsiskiria tuo, kad bandiniuose su portlandcemenčiu indukcinis periodas nepasikeitė ir reakcijos maksimumai buvo pasiekti tuo pačiu metu, nepriklausomai nuo GO kiekio, o bandiniuose su kalcio aluminatiniu cementu, indukcinis periodas sutrumpėjo pridėjus 0,07 %, 0,14 % ir 0,28 % GO priedo.

3.4.3. Grafeno oksido priedo poveikis kalcio aluminatinio cemento akmens fazinei sudėčiai ir mikrostruktūrai

Rentgenografinių cementinio akmens tyrimų rezultatai pateikiami 3.19 pav. Grafeno oksido turinčio cemento akmens fazinė sudėtis skiriasi nuo kontrolinio GOC01 kompozicijos bandinio.

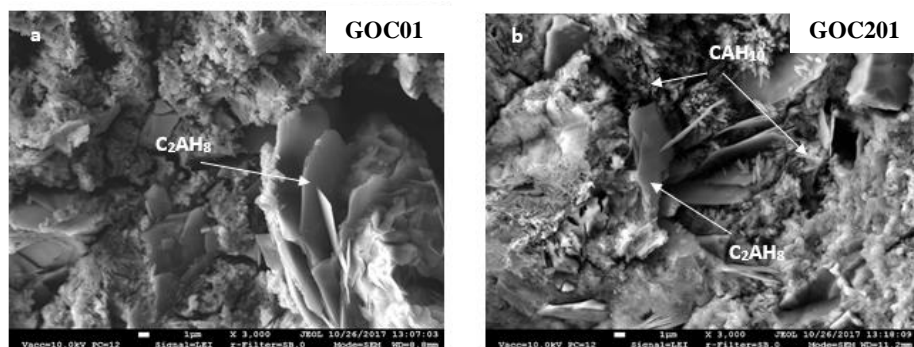


3.19 pav. Kalcio aluminatinio cemento akmens rentgenogramos ir pagrindiniai smailių intensyvumai po 72 valandų kietėjimo 20 °C temperatūroje

Fig. 3.19. X-Ray diffraction and main peak intensities of the calcium aluminate cement stone after 72 hours hardening at 20 °C temperature

Tyrimai rodo, jog kietėjant 20 °C temperatūroje, cemento bandiniuose su GO priedu ir be GO formuojasi CAH_{10} hidratai, identifikuojami nesureagavę cemento mineralai CA ir CA_2 . Tai pat stebimas nedidelis C_2AH_8 hidrato smailės intensyvumo padidėjimas. Cemento akmens GOC201 kompozicijos bandinyje su grafeno oksido priedu fiksuojami CAH_{10} hidratus atitinkančių smailių intensyvumai yra didesni. Rentgenografiniai ir kalorimetrijos tyrimai koreliuoja: GO priedo turinčiuose bandiniuose CAC hidratacijos procesas yra intensyvesnis. Tai leidžia teigti, kad grafeno oksidas skatina tankesnės struktūros ir aukštesnį hidratacijos laipsnį turinčios cementinės struktūros formavimąsi.

CAC akmens mikrostruktūra, kuri kietėjo 72 valandas 20 ± 1 °C temperatūroje, parodyta 3.20 pav. Kontroliniame GOC01 kompozicijos bandinyje, kuriame nebuvo GO priedo, matoma amorfinė mikrostruktūra (3.20 pav., a ir c) su plokštelių pavidalo C_2AH_8 kristalo hidratais. GOC201 kompozicijos cemento akmenyje su 0,28 % GO priedu, matomi C_2AH_8 kristalo hidratai bei gausiai susidarę heksagonalinės prizmės formos CAH_{10} kristalo hidratai (3.20 pav., b, d). Kitose cementinio akmens paviršiaus zonose stebimi nesureagavę cemento mineralai, kuriuos jungia amorfinis AH_3 .



3.20 pav. Kalcio aluminatinio cemento akmens mikrostruktūra po 72 valandų kietėjimo: a) GOC01 kompozicija (didinimas $\times 3000$); b) GOC201 kompozicija (didinimas $\times 3000$);

Fig. 3.20. Calcium aluminate cement microstructure after 72 hours of hardening:

- a) GOC01 composition (magnification $\times 3000$);
- b) GOC201 composition (magnification $\times 3000$);

Atlikti tyrimai 3.4 poskyriuje parodė, kad kaip ir su portlandcemenčiu, GO yra efektyvus priedas naudojant CAC rišiklio kompozicijose. GO greitina CAC hidrataciją ankstyvajame periode, susidaro tankesnė cemento akmens struktūra, pasiekiamas aukštesnis hidratacijos laipsnis.

3.5. Grafeno oksido poveikis ugniai atsparaus betono fizikinėms ir mechaninėms savybėms

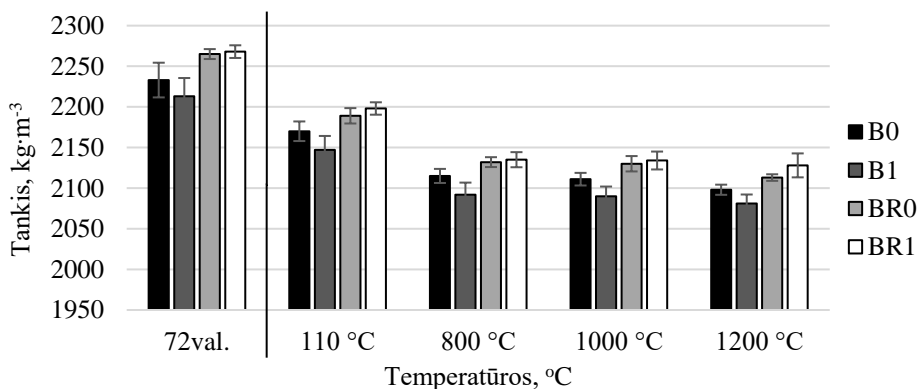
Šiame darbe buvo tiriami dviejų skirtingų sudėčių ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aliuminatinio cemento kiekiu bandiniai B0, B1 ir BR0, BR1 (3.8 lentelė). B1 ir BR1 kompozicijų bandiniuose buvo naudojamas 0,07 % grafeno oksido priedas. BR0 ir BR1 kompozicijų betono bandiniuose papildomai, pakeičiant dalį šamoto (ŠA), buvo įvedamas reaktyvusis aliuminio oksidas (RA).

3.8 lentelė. Tiriamų betonų sudėtys

Table 3.8. Concrete compositions

Sudėties žymuo	Medžiagos, masės %								V/C
	CAC	ŠA	MŠ	MS	RA	GO*	FS20**	NT**	
B0	12	73	12	3	–	–	0,1	0,1	0,67
B1	12	73	12	3	–	0,07	0,1	0,1	0,67
BR0	12	68	12	3	5	–	0,1	0,1	0,63
BR1	12	68	12	3	5	0,07	0,1	0,1	0,63

* – nuo cemento masės virš 100 % sausų komponentų
 ** – virš 100 % sausų komponentų

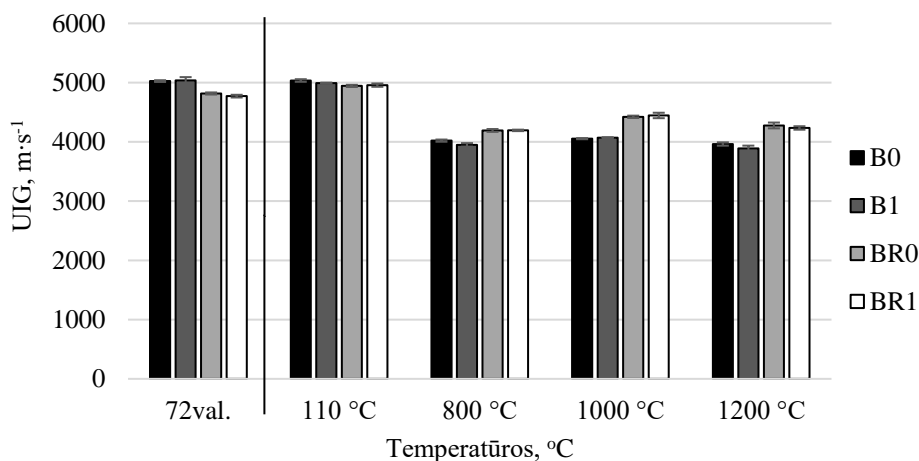


3.21 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių tankis po 72 valandų kietėjimo, džiovinimo 110 °C ir terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C ir 1200 °C temperatūrose

Fig. 3.21. Density of refractory concrete after 72 hours of curing, drying at 110 °C and after heat treatment at 800 °C, 1000 °C, 1200 °C temperatures

Betono bandinių B0, be grafeno oksido priedo, tankis yra $\sim 20 \text{ kg/m}^3$ didesnis, nei B1 kompozicijos bandinių, kurie buvo paruošti su 0,07 % grafeno oksido priedu. Tačiau, dalį šamoto pakeitus į reaktyvųjį aliuminį, šios tendencijos pasikeičia: BR1 kompozicijų bandinių tankis, po džiovinimo 110°C temperatūroje ir terminio apdorojimo 800°C , 1000°C bei 1200°C temperatūrose, yra iki 3 % didesnis, lyginant su BR0 kompozicijos bandiniais, be grafeno oksido priedo.

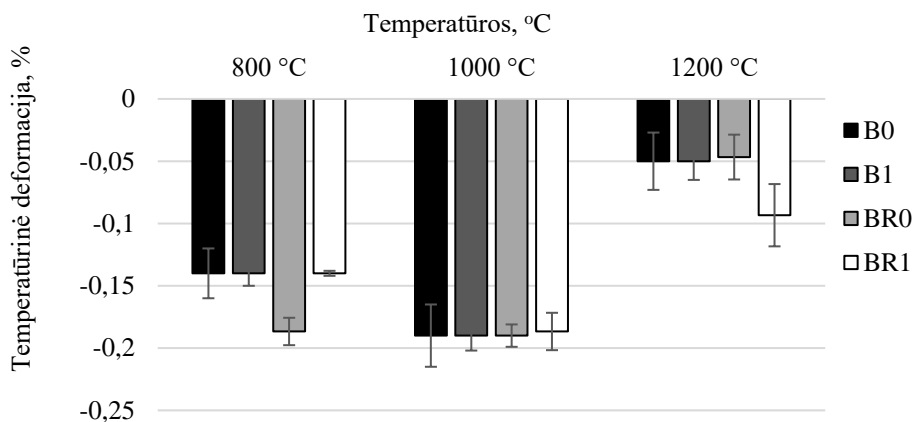
Grafeno oksido priedas neturi pastebimos įtakos ugniai atsparaus betono bandinių ultragarso sklaidimo greičiui bandiniuose po kietėjimo, džiovinimo 110°C temperatūroje ir terminio apdorojimo 800°C , 1000°C bei 1200°C temperatūrose (3.22 pav.). Kompozicijų B0 ir B1 UIG bandiniuose po kietėjimo, džiovinimo 110°C temperatūroje ir terminio apdorojimo 800°C , 1000°C bei 1200°C temperatūrų, visais atvejais yra vienodas. Ta pati tendencija stebima ir kompozicijų BR0 ir BR1 bandiniuose.



3.22 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių ultragarso impulso sklaidimo greitis po 72 valandų kietėjimo, džiovinimo 110°C ir terminio apdorojimo 800°C , 1000°C ir 1200°C temperatūrose

Fig. 3.22. Ultrasound pulse velocity of refractory concrete after 72 hours of curing, drying at 110°C and after heat treatment at 800°C , 1000°C , 1200°C temperatures

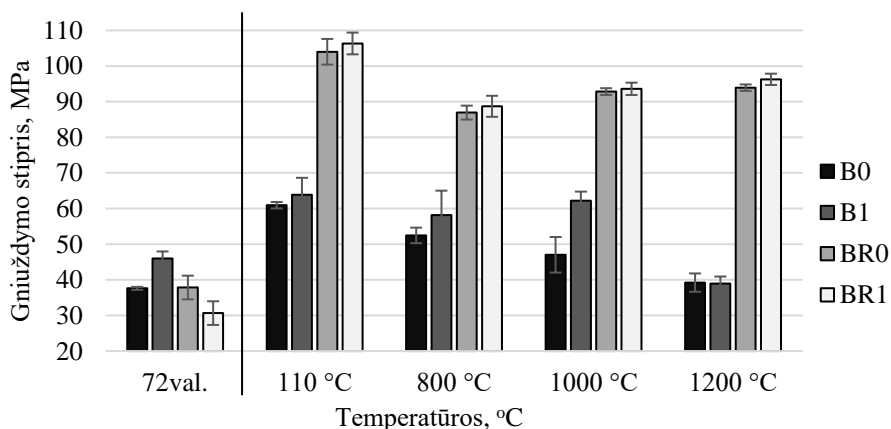
Ugniai atsparaus betono bandinių temperatūrinė deformacija (3.23 pav.) po terminio apdorojimo 800°C , 1000°C bei 1200°C temperatūrose taip pat nepriklauso nuo grafeno oksido priedo: po terminio apdorojimo 800°C temperatūroje $\sim -0,14\%$ kompozicijų B ir BR betono bandiniams, 1000°C temperatūroje $\sim -0,17\%$, o po terminio apdorojimo 1200°C temperatūroje $\sim -0,07\%$.



3.23 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių temperatūrinė deformacija po terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C ir 1200 °C temperatūrose

Fig. 3.23. Thermal deformation of refractory concrete after heat treatment at 800 °C, 1000 °C, 1200 °C temperatures

Tačiau, nustatyta, kad GO priedas turi įtakos ugniai atsparaus betono bandinių gniuždymo stipriui: kompozicijų B1 betono bandiniuose, su 0,07 % grafeno oksido priedu gniuždymo stipris po 72 valandų kietėjimo padidėjo nuo ~ 38 MPa iki ~ 48 MPa, lyginant su betono bandinių gniuždymo stipriu be GO.



3.24 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių gniuždymo stipris po 72 valandų kietėjimo, džiovinimo 110 °C ir terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C ir 1200 °C temperatūrose

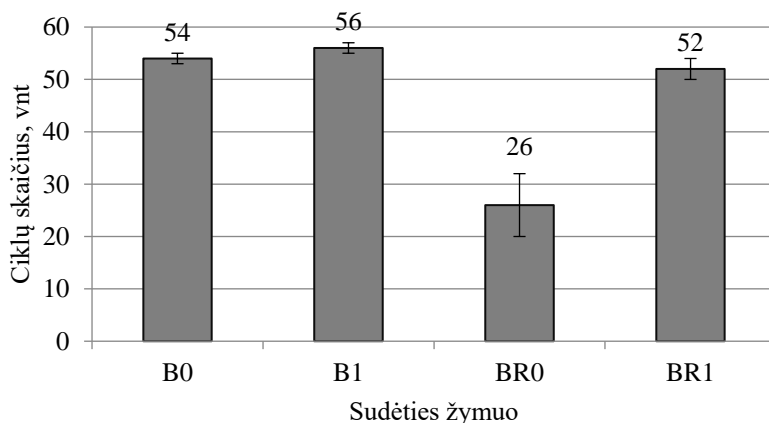
Fig. 3.24. Compressive strength of refractory concrete after 72 hours of curing, drying at 110 °C and after heat treatment at 800 °C, 1000 °C, 1200 °C temperatures

Bandinių su 0,07 % GO priedu gniuždymo stiprio padidėjimo tendencija išlieka po džiovinimo 110 °C ir terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C ir 1200 °C temperatūrose. Didžiausias 29 % B1 betono bandinių gniuždymo stiprio padidėjimas stebimas po terminio apdorojimo 1000 °C temperatūroje. BR1 betono bandinių gniuždymo stipris po džiovinimo 110 °C ir terminio apdorojimo 800 °C, 1000 °C ir 1200 °C temperatūrų taip pat iki 4 % yra didesnis, lyginant su betono bandinių gniuždymo stipriu be GO.

Siekiant įvertinti GO priedo kiekio įtaką ugniai atsparaus betono bandinių su kalcio aluminatiniu cementu gniuždymo stipriui po terminio apdorojimo 1000 °C temperatūroje, eksperimentinių duomenų pagrindu buvo nustatytas ryšys tarp GO priedo kiekio, bandinių tankio ir betono bandinių gniuždymo stiprio. Gautas standartinis nuokrypis $S_r = 12,88$ MPa ir determinacijos koeficientas $R^2 = 0,9584$. Kadangi tiesinės regresijos, mažiausio kvadrato metodo, P reikšmė = 0,015, galima teigti, kad tarp nagrinėjamų rodiklių yra stiprus ryšys (nes P reikšmė, mažesnė nei 0,05 yra statistiškai reikšminga). Kadangi $R^2 = 0,9584$, galima teigti, jog 95,84 % bandinių gniuždymo stiprio verčių yra paaiškinamos nepriklausomais kintamaisiais (GO kiekis ir tankis).

3.5.1. Ugniai atsparaus betono terminio patvarumo tyrimai

Ugniai atsparaus betono terminis patvarumas (3.25 pav.) nustatytas cikliškai kaitinant bandinius 950 °C temperatūroje ir aušinant vandenyje.

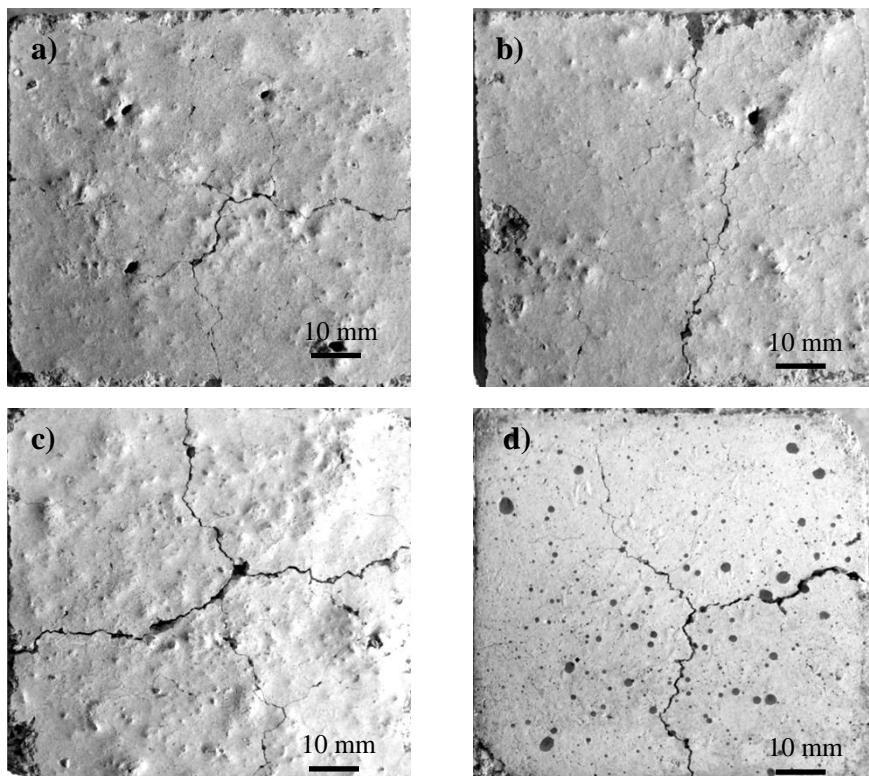


3.25 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių vidutinis terminis patvarumas, kaitinimo-aušinimo ciklais

Fig. 3.25. Average thermal shock resistance of refractory concrete samples after their heating-cooling cycles

Nustatyta, kad kompozicijos BR1 betono bandinių su 0,07 % GO priedu ir pakeičiant dalį šamoto 5 % RA, vidutinis terminis patvarumas siekia 52 ciklus, t. y. du kartus daugiau, nei kompozicijos BR0 betono bandinių, kuriuose nebuvo GO priedo (3.25 pav.). Kompozicijos B1 bandinių vidutinis terminis patvarumas siekia 56 ciklus ir yra ~ 4 % didesnis nei kontrolinės kompozicijos B0 bandinių, kurie buvo pagaminti be GO priedo. Didžiausia vidutinė terminio patvarumo reikšmė (56 kaitinimo-aušinimo ciklą) gauta kompozicijos B1 betono bandiniuose, paruoštuose su 0,07 % GO priedu. Matomai, veikiant terminio patvarumo ciklams, GO priedas įtakoja specifinį betono struktūros formavimąsi.

Buvo pastebėta, kad betono bandinių paviršiuje, po tam tikro ciklų skaičiaus, priklausomai nuo betono sudėties, susidaro skirtingi įtrūkiai. B0 ir BR0 kompozicijų betono bandiniuose, po 21 terminio ciklo, atsiranda didesnis įtrūkimų kiekis, palyginus su B1 ir BR1 kompozicijomis (3.26 pav.).



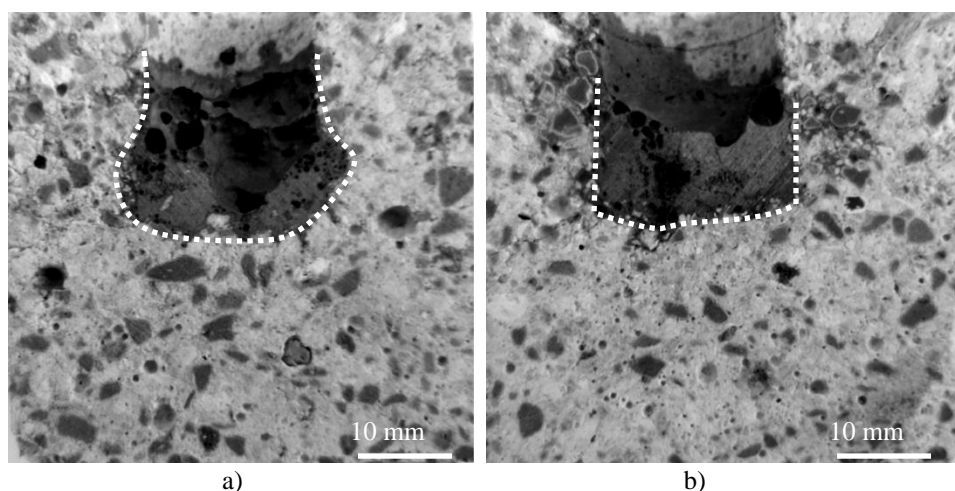
3.26 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių paviršius po 21 terminio ciklo:
a – B0; b – B1; c – BR0; d – BR1

Fig. 3.26. Surface of refractory concrete samples after 21 thermal cycles:
a – B0; b – B1; c – BR0; d – BR1

Betono, su 0,07% GO priedu, tam tikras struktūros formavimasis ir destrukcijos eigos skirtumas gali būti geresnio terminio patvarumo priežastimi. Tačiau šių rezultatų išaiškinimui turi būti atlikti papildomi tyrimai.

3.5.2. Ugniai atsparaus betono atsparumo šlako poveikiui tyrimai

Ugniai atsparaus betono kompozicijų BR0 ir BR1 perpjautų bandinių, gautų atlikus atsparumo šlako poveikiui bandymus tiglio metodu, vaizdai pateikti 3.27 paveiksle.



3.27 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių vaizdas atlikus atsparumo šarminių junginių poveikiui bandymus: a) BR0 kompozicija; b) BR1 kompozicija

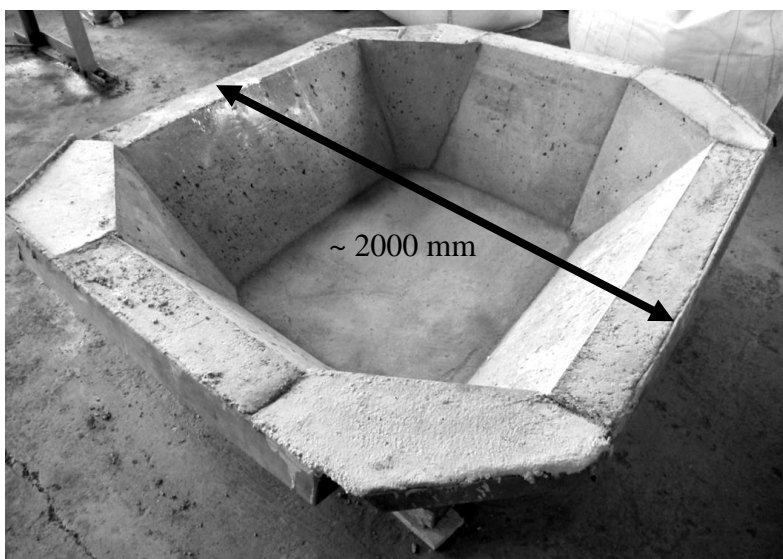
Fig. 3.27. The view of concrete samples after the test with alkali compounds:
a) BR0 composition; b) BR1 composition

Šlako, kuris susidaro akmens vatos gamyboje, poveikis kompozicijos BR0 bandinyje, kuris paruoštas be GO priedo, yra pastebimas po vieno kaitinimo ciklo 1100 °C temperatūroje. Šlakas aukštoje temperatūroje lydosi ir iki 3mm skverbiasi į medžiagos struktūrą. Kompozicijos BR1 bandinyje, kuris buvo paruoštas su 0,07 % GO priedu, šlako lydalo skverbimasis vyksta tik ertmės apačioje ir yra minimalus (~ 1 mm). Manoma, kad GO priedas, kuris ugniai atspariame betone skatina naujų kristalizacijos centrų atsiradimą, mažina medžiagos poringumą. Dėl tankesnės struktūros susidarymo, betonai su 0,07 % GO priedu yra atsparesnis cheminei korozijai, lyginant su kontroliniais kompozicijos BR0 bandiniais.

3.5.3. Ugniai atsparaus betono įdiegimas akmens vatos gamykloje

Akmens vatos gamyboje dažniausiai naudojamos medžiagos yra: dolomitas, bazaltas, olivinas, koksas ir t. t. Šios žaliavos yra lydomos 1300–1500 °C temperatūroje, ir lydalas naudojamas akmens vatos plaušo pagaminimui. Gamybos proceso metu susidaro šlako lydalas, kuris yra periodiškai šalinamas ir surenkamas specialioje talpoje. Dėl šlako lydalo skverbimosi į šios talpos ugniai atsparaus betono struktūrą, medžiagoje formuojasi pakitusios struktūros zonos, jos išsiplėtimo koeficientas yra skirtingas nuo pačio betono išsiplėtimo koeficiento. Todėl, veikiant aukštai temperatūrai, vyksta medžiagos sluoksniavimasis ir jos irimas.

Statybinių medžiagų institute buvo pagaminta eksperimentinė talpa, skirta akmens vatos gamybos metu susidariusiam šlako lydalui surinkti, iškloja. Pagaminimui buvo panaudota 500 kg B1 kompozicijos ugniai atsparaus betono. Pagamintos išklojos vaizdas pateiktas 3.28 paveiksle.



3.28 pav. Šlako lydalo surinkimo talpos iškloja
Fig. 3.28. Slag melt collection container lining

Susidarančio šlako lydalo surinkimo talpos iškloja iš B1 kompozicijos ugniai atsparaus betono su GO priedu eksploatuojama 2 metus, išklojos būklė yra patenkinama.

3.6. Trečiojo skyriaus išvados

1. Nustatyti grafeno oksido ypatumai:
 - 1.1. Grafeno okside anglies ir deguonies santykis ~ 4 : ~ 77 % anglies (C) ir ~ 19 % deguonies (O). Likę ~ 4 % apima technologines liekanas (Mn, K, Cl, S ir kt).
 - 1.2. Ramano spektro G smailės maksimumas stebimas 1583 cm^{-1} ; D – 1343 cm^{-1} ; D/G smailių intensyvumo santykis $\sim 0,98$. Tai rodo, kad GO yra daugiasluoksni medžiaga, D+G smailė rodo anglies medžiagos sutrikimus, kurie stebimi 2932 cm^{-1} , 2D pikas būdingas vieno sluoksnio anglies medžiagoms.
 - 1.3. FTIR spektro absorbcijos tarp 3000 cm^{-1} ir 3700 cm^{-1} , piko maksimumas yra 3385 cm^{-1} bei yra susijęs su išilginiais O–H ryšiais. Absorbcijos pikas ties 1733 cm^{-1} yra būdingas C=O ryšiui, o smailių pikai ties 1615 cm^{-1} susiję su C=C ryšių vibracijomis. FTIR tyrimai patvirtino epoksilo, karboksilo, karbonilo funkcines grupes, kurios būdingos GO paruoštam pagal Humerio metodą.
2. Nustatyta, kad GO priedas turi įtakos portlandcemenčio hidratacijai ir akmens mikrostruktūrai bei fizikinėms ir mechaninėms skiedinio bandinių savybėms:
 - 2.1. Didinant GO kiekį iki $0,06$ %, portlandcemenčio teslos sklidumas padidėjo iki 7 %, lyginant su bandiniais be GO.
 - 2.2. Visų egzoterminių reakcijų temperatūrų maksimumai fiksuojami tuo pačiu metu, t. y. po $12,5$ val. nuo cemento ir vandens bei suspensijų sąlyčio. GO kiekį didinant nuo $0,02$ % iki $0,06$ %, hidratacijos egzoterminės reakcijos piko temperatūra sumažėja nuo 44°C iki 41°C , o bandiniuose be GO priedo hidratacijos egzoterminės reakcijos piko temperatūra siekia 48°C .
 - 2.3. Esant $0,06$ % GO kiekiui, elektrinis laidumas nuo 5 min. – iki 60 min. laikotarpyje yra 3 % didesnis nei kontrolinio mėginio suspensijoje.
 - 2.4. Didinant GO kiekį iki $0,06$ %, didėja nesureagavusių C_3S ir C_2S mineralų pikų intensyvumas, didėja CH intensyvumas bei jų dydis, lyginant su bandiniais be GO.
 - 2.5. Portlandcemenčio akmens mikrostruktūroje, nepriklausomai nuo GO kiekio, aptinkami tie patys hidratacijos produktai: portlandito plokštelės, etringito adatos, kalcio silikato hidratai.
 - 2.6. Esant $0,06$ % GO kiekiui, skiedinio bandinių gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo, padidėjo iki ~ 22 % lyginant su bandiniais be GO priedo. Esant $0,06$ % GO kiekiui, bandinių lenkimo stipris, po 7

- parų kietėjimo, padidėjo iki ~ 14 %, o po 28 parų kietėjimo iki ~ 6 %, lyginant su bandiniais be GO.
- 2.7. Esant 0,06 % GO priedo kiekiui bandinių tankis po 7 ir 28 parų kietėjimo, padidėjo iki 5 %, lyginant su kontroliniais bandiniais be GO.
- 2.8. UIG skiedinio bandiniuose be GO po 7 ir 28 parų kietėjimo buvo iki 5 % mažesnis, lyginant su UIG skiedinio bandiniuose, kuriuose buvo 0,06 % GO priedo.
- 2.9. Redukavus skiedinio su 0,06 % GO kiekiu bandinių gniuždymo stiprį, atsižvelgiant į bandinių tankį, gavome, kad bandinių gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo, priklauso nuo GO kiekio, o ne nuo bandinių tankio.
3. Tyrimai parodė, kad grafeno oksido priedas turi įtakos kalcio aluminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) hidratacijai, rišimosi ir kietėjimo procesams:
- 3.1. Kalcio aluminatinio cemento suspensijoje skatina jonų išsiskyrimą, elektrinio laidumo vertės GOC20 cementinėse suspensijose 5 min. ir 10 min. yra ~ 1450 μS ir ~ 1800 μS , kontrolinėje cementinėje suspensijoje GOC0 ~ 1200 μS ir ~ 1700 μS atitinkamai.
- 3.2. Keičia hidratacijos indukcijos periodo trukmę: 20 °C temperatūroje GOC20 bandiniuose indukcinis periodas trumpėja iki 2,5 valandų, lyginant su kompozicija be GO.
- 3.3. Kalcio aluminatinio cemento hidratacijos metu išsiskyrusiam šilumos kiekiui grafeno oksidas pastebimos įtakos neturi;
- 3.4. UIG GOC20 bandiniuose yra ~ 11 % didesnis, lyginant su UIG bandiniuose be GO.
- 3.5. keičia hidratacijos produktų kiekį: CAH_{10} hidratų pikų intensyvumas yra didesnis, o nesureagavusių CA ir CA_2 mineralų pikų intensyvumas yra mažesnis.
- 3.6. B1 ir BR1 ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aluminatinio cemento kiekiu ir 0,07 % GO priedo kiekiu, bandinių gniuždymo stipris, priklausomai nuo terminio apdorojimo temperatūros, padidėja iki 19 %, lyginant su B0 ir BR0 kompozicijų bandinių rezultatais be GO.
- 3.7. B1 ir BR1 ugniai atsparaus betono su 0,07 % GO priedo kiekiu, bandinių terminis patvarumas, atitinkamai, siekė 56 ir 52 kaitinimo-aušinimo ciklus, o B0 ir BR0 kompozicijų terminis patvarumas yra mažesnis ir siekia 54 ir 26 kaitinimo-aušinimo ciklus.
- 3.8. BR1 kompozicijos bandiniai pasižymi didesniu atsparumu cheminei korozijai. Po terminio apdorojimo 1100 °C temperatūroje BR0 kompozicijos bandinyje šlako lydalas (susidarantis akmens vatos

gamybos proceso metu) yra įsigėręs apie 3 mm visame suformuotos ertmės ir šlako kontakto tūryje, o BR1 kompozicijos bandinyje, šlako lydalas įsigėrė tik ertmės apačioje ~1 mm.

- 3.9. Pagaminta eksperimentinė 500 kg B1 kompozicijos ugniai atsparaus betono su GO priedu talpos, kuri naudojama akmens vatos gamyboje susidarancio šlako lydalui surinkti, iškloja. Išklojos būklė po 2 metų eksploatacijos yra patenkinama.

Bendrosios išvados

1. Mažo oksidacijos laipsnio grafeno oksidas, kuris pagamintas pagal Humerio metodą, dėl funkcinių, deguonį turinčių, epoksilo, karboksilo, karbonilo, hidroksilo grupių buvimo, yra tinkamas kompozicijų su portlandcemenčiu ir kalcio aluminatiniu cementu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) modifikavimui. Nustatytas anglies ir deguonies santykis GO yra ~ 4: ~ 77 % anglies (C) ir ~ 19 % deguonies (O), o likę ~ 4 % apima technologines Mn, K, Cl, S ir kt. liekanas.
2. Kompozicijų bandiniuose su portlandcemenčiu, GO kiekį didinant nuo 0,02 % iki 0,06 %, hidratacijos egzoterminės reakcijos piko temperatūra sumažėja nuo 44 °C iki 41 °C, o bandiniuose be GO priedo hidratacijos egzoterminės reakcijos piko temperatūra siekia 48 °C. Po 28 parų kietėjimo, 0,06 % GO kiekiu modifikuotų skiedinio bandinių gniuždymo stipris siekė 83,5 MPa, lenkimo stipris – 7,9 MPa, o tai yra atitinkamai ~ 22 % ir ~ 6 % daugiau nei bandinių be GO priedo. Po 7 parų kietėjimo, skiedinio bandinių redukuotas gniuždymo stiprio padidėjimas yra tiesiogiai susijęs su bandinių tankio padidėjimu, o po 28 parų kietėjimo, bandinių su 0,06 % GO kiekiu, redukuotas gniuždymo stipris yra ~ 17 % didesnis nei bandinių be GO priedo.
3. Esant 20 °C temperatūrai, iki 0,28 % GO priedo didinimas kompozicijų bandiniuose, lyginant su kompozicijos bandiniais be GO, turi įtakos kalcio ali-

minatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) hidratacijai. Galima teigti, jog dėl naujų kristalizacijos centrų susidarymo, kuris kalcio aluminatinio cemento tešlos suspensijose didina jonų išsiskyrimą ir greitina kristalo hidratų kiekio susidarymą, trumpina hidratacijos indukcinio periodo trukmę iki 2,5 valandų bei keičia hidratacijos produktų kiekį: CAH_{10} hidratų atitinkantys pikų intensyvumai yra didesni, o nesureagavusiems CA ir CA_2 mineralams atitinkantys pikų intensyvumai yra mažesni.

4. Parinktos ugniai atsparaus betono su kalcio aluminatiniu cementu, šamoto užpildu, bei aktyviais mineraliniais ir nano priedais sudėtys, kurias galima pritaikyti įvairios paskirties šiluminių agregatų išklojų įrengimui. Po terminio apdorojimo $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, 0,07 % GO priedas turi įtakos ugniai atsparaus betono su vidutiniu kalcio aluminatinio cemento kiekiu fizikinėms ir mechaninėms savybėms: bandinių gniuždymo stipris siekia $\sim 92\text{ MPa}$; tankis $\sim 2140\text{ kg/m}^3$; ultragarso impulso sklaidimo greitis $\sim 4350\text{ m/s}$; terminis patvarumas > 50 kaitinimo-aušinimo ciklų; temperatūrinė deformacija $\sim -0,20\%$.

Literatūra ir šaltiniai

Allaadini, G., Mahmoudi, E., Aminayi, P., Tasirin, S. M., Mohammad, A. W. 2016. Optical investigation of reduced graphene oxide and reduced graphene oxide/CNTs grown via simple CVD method. *Synth. Met.*, 220, pp. 72–77.

Ambrosi, A., Chua, C. K., Latiff, N. M., Loo, A. H., Wong, C. H. A., Sheng Eng, A. Y., Bonanni, A., Pumera, M. 2016. Graphene and its electrochemistry – an update. *Chem. Soc. Rev.* 45, pp. 2458–2493.

Antonovič, V., Kerienė, J., Boris, R., Aleknavičius, M. 2013. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering*. 57, pp. 99–106.

ASTM C 454-83:2007 Standard practice for disintegration of carbon refractories by alkali. American Technical Standard, 2007. Pp. 2.

Atahan, H. N., Arslan, K. M. 2016. Improved durability of cement mortars exposed to external sulfate attack: The role of nano & micro additives. *Sustainable Cities and Society*. 22, pp. 40–48.

Babak, F., Abolfazl, H., Alimorad, R., Parviz, G. 2014. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. *Scientific World Journal*. Pp. 276323.

Barbhuiya, S., Mukherjee, S., Nikraz, H. 2014. Effects of nano- Al_2O_3 on early-age microstructural properties of cement paste. *Constr. Build. Mater.* 52, pp. 189–193.

Blankenhorn, P. R., Labosky, P., DiCola, J. M., Stover, L. R. 1994. Compressive strength of hardwood-cement composites. *For Prod J.* 44 (4), pp. 59–62.

- Boris, R., Antonovič, V., Kerienė, J., Stonys, R. 2016. The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*. 125 3, pp 1061–1070.
- Bouša, M., Frank, O., Jirka, I., Kavan, L. 2013. In situ raman spectroelectrochemistry of graphene oxide. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 250, pp. 2662–2667.
- Brzozowski, P., Horszczaruk, E., Hrabik, K. 2017. The Influence of Natural and Nano-additives on Early Strength of Cement Mortars. *Procedia Engineering*. 172, pp. 127–134.
- Bulatova, I. M. 2011. Graphene: properties preparation, application perspectives in nanotechnology and nanocomposites. *Kazan national research technological University*. 10, pp. 45–48.
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., Thomas, J. J. 2011. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 41 12, pp. 1208–1223.
- Cardoso, F. A., Innocenti, M. D. M., Miranda, M. F. S., Valenzuela, F. A. O., Pandolfelli, V. C. 2004. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*. 24, pp. 797–802.
- Cetin, C., Erdogan, S. T., Tokyay, M. 2016. Effect of particle size and slag content on the early hydration of interground blended cements. *Cement and Concrete Composites*. 67, pp. 39–49.
- Chen, D., Li, L., Guo, L. 2011. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology*. 22.
- Chen, J., Zhao, D., Ge, H., Wang, J. 2015. Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application. *Constr. Build. Mater.* 84, pp. 66–72.
- Chernishov, E., Artamonova, O., Slavcheva, G. 2020. Nano-modification of building composite structures. *Strength of Materials*.
- Childres, I., Jauregui, L., Park, W., Cao, H., Chen, Y. 2013. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Dev. Phot. Mater. Res.* 1, pp. 20.
- Chuah, S., Pan, Z., Sanjayan, J. G., Ming, C., Hui, W., Wang, C. M., Duan, W. H., Ming, C., Hui, W. 2014. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Constr. Build. Mater.* 73, pp. 113–124.
- Cui, Y., Kundalwal, S. I., Kumar, S. 2016. Gas Barrier Performance of Graphene/polymer *Nanocomposites*. *Pergamon*, pp. 313–333.
- Da Luz, A. P., Braulio, M. A. L., Pandolfelli, V. C. 2015. Refractory castable engineering. *F.I.R.E. Compendium Series. Baden-Baden: Göller Verlag GmbH*.
- Dimiev, A. M., Tour, J. M. 2014. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8 (3), pp. 3060–3068.
- Ding, J., Fu, Y., Beaudoin, J. J. 1995. Strätlingite formation in high alumina cement – silica fume systems: Significance of sodium ions. *Cement and Concrete Research*. 25 (6), pp. 1311–1319.

- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. 2010. The chemistry of Graphite oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, pp. 228–240.
- Eigler, S., Hirsch, A. 2014. Chemistry with graphene and graphene oxide challenges for synthetic chemists. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (30), pp. 7720–7738.
- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., Nutt, S. 2009. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *J. Mater. Chem.* 19, pp. 7098–7105.
- Faria, P., Duarte, P., Barbosa, D., Ferreira, I. 2017. New composite of natural hydraulic lime mortar with graphene oxide. *Constr. Build. Mater.* 156, pp. 1150–1157.
- Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merkmale.* 1989. Wiesbaden: Didier-Werke AG. Pp. 103.
- Gawlicki, M., Nocun-Wcelik, W., Bąk, Ł. 2010. Calorimetry in the studies of cement hydration. *J Therm Anal Calorim.* 100 (2), pp. 571–576.
- George, C. 1994. Aspects of CAC hydration, *Proceedings of XIII Annual Symposium on Refractories.* Pp. 1–21.
- Goberis, S., Antonovič, V. 2007. Kaitrai atsparūs betonai. *Leidykla Technika.* Pp. 360.
- Gong, K., Asce, S. M., Pan, Z., Korayem, A. H., Ph, D., Qiu, L., Li, D., Collins, F., Wang, C. M., Duan, W.H. 2014. Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. *J. Mater. Civ. Eng.* 27, pp. 1–6.
- Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., Singh, A. 2017. Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik (Stuttg).* 143, pp. 115–124.
- Haibin, Y., Manuel, M., Hongzhi, C., Ningxu, H. 2017. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 102, pp. 263–272.
- Han Lyn, F., Chin Peng, T., Ruzniza, M. Z., Nur Hanani, Z. A. 2019. Effect of oxidation degrees of graphene oxide (GO) on the structure and physical properties of chitosan/GO composite films. *Food Packaging and Shelf Life.* 21, pp. 100373.
- Hernández, C. N., García, M. B. G., Santos, D. H., Heras, M. A., Colina, A., Fanjul-Bolado, P. 2016. Aqueous UV–VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes. *Electrochem. Commun.*, 64, pp. 65–68.
- Hesse, C., Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J. 2011. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research.* 41 (1), pp. 123–128.
- Hidalgo, A., Garcia, J. L., Alonso, C. M., Fernandez, L., Andrade, C. 2009. Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly ash. *J Therm Anal Calorim.* 96 (2), pp. 335–345.
- Horszczaruk, E., Mijowska, E., Kalenczuk, R.J., Aleksandrak, M., Mijowska, S. 2015. Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young's modulus. *Constr. Build. Mater.* 78, pp. 234–242.

Huiting, L., Yongjin, Y., Huimin, L., Jianzhou, J., Shuoqiong, L. 2018. Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement. *Construction and Building Materials*. 191, (10), pp. 311–319.

Ylmen, R., Jaglid, U., Steenari, B. M., Panas, I. 2009. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. *Cement and Concrete Research*. 39 (5), pp. 433–439.

Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., Xing, R. 2016. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved Hummers method. *Scientific Reports*. 6, pp. 36143.

Yuan, R., Yuan, J., Wu, Y., Chen, L., Zhou, H., Chen, J. 2017. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Applied Surface Science*. 416, pp. 868–877.

Jansen, D., Goetz-Neunhoeffler, F., Lothenbach, B., Neubauer, J. 2012. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heatflow with calculated heatflow from QXRD. *Cement and Concrete Research*. 42 (1), pp. 134–138.

Jo, B., Kim, C., Tae, G., Park, J. 2007. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Constr. Build. Mater.* 21, pp. 1351–1355.

Juiland, P., Kumar, S., Gallucci, E., Flatt, R. J., Scrivener, K. L. 2012. Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. *Cement and Concrete Research*. 42 (9), pp. 1175–1188.

Junhong, C., Chaojing, L., Bin, L., Enhui, W., Guangqi, L., Xinmey, H. 2018. The effect of nano- γ -Al₂O₃ additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*. 158 (15), pp. 755–760.

Kim, J. E., Han, T. H., Lee, S. H., Kim, J. Y., Ahn, C. W., Yun, J. M., Kim, S. O. 2011. Graphene oxide liquid crystals. *Angew. Chem.*, 50, pp. 3043–3047.

Kole, M., Dey, T. K. 2013. Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids. *J. Appl. Phys.* 113.

Kondakov, A. I., Chesnokova, I. E., Mihaleva, Z. A. 2015. Perspectives for the use of oxidized graphene in building materials, pp. 55–56.

Korpa, A., Kowald, T., Trettn, R. 2008. Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives. *Cement and Concrete Research*. 38, pp. 955–962.

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., Lee, J. H. 2010. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.*, 35 (11), pp. 1350–1375.

Kuzielova, E., Žemlička, M., Novotný, R., Palou M. T. 2019. Middle stage of Portland cement hydration influenced by different portions of silica fume, metakaolin and ground granulated blast-furnace slag. *J Therm Anal Calorim.* 138, pp. 4119–4126.

Kuzielova, E., Žemlička, M., Novotný, R., Palou M. T. 2019. Simultaneous effect of silica fume, metakaolin and ground granulated blast-furnace slag on the hydration of multicomponent cementitious binders. *J Therm Anal Calorim.* 136, pp. 1527–1537.

Laukaitis, A., Kerienė, J., Kligys, M., Mikulskis, D., Lekūnaitė, L. 2012. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Constr. Build. Mater.* 26, pp. 362–371.

Lee Smith, A. 1979. Analytical Infrared Spectroscopy.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 (5887), pp. 385–388.

Lee, W. C., Hong, Z. L. 1986. Compressive strength of cylindrical samples as an indicator of wood-cement compatibility. *For Prod J.* 36 (11–12), pp. 87–90.

Li, G. Y., Wang, P. M., Zhao, X. 2005. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 43, pp. 1239–1245.

Li, H., Xiao, H., Yuan, J., Ou, J. 2004. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Compos. Part B: Eng.* 35, pp. 185–189.

Li, X., Liu, Y. M., Li, W. G., Li, C. Y., Sanjayan, J. G., Duan, W. H., Li, Z. 2017. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. *Constr. Build. Mater.* 145, pp. 402–410.

Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Cuo, T., Chen, Y. 2009. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* 19, pp. 2297–2302.

Lin, C., Wei, W., Hu, Y. H. 2016. Catalytic behavior of graphene oxide for cement hydration process. *J. Phys. Chem. Solids.* 89, pp. 128–133.

Long, W. J., Wei, J. J., Xing, F., Khayat, K. H. 2018a. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism. *Cement and Concrete Composites.* 93, pp. 127–139.

Long, W. J., Cu, Y. C., Xiao, B. X., Zhang, Q. M., Xing, F. 2018b. Micro-mechanical properties and multi-scaled pore structure of graphene oxide cement paste: Synergistic application of nanoindentation, X-ray computed tomography, and SEM-EDS analysis. *Constr. Build. Mater.* 179, pp. 661–674.

LST EN 1015-3:2002 Mūro skiedinio bandymo metodai. 3 dalis. Šviežio skiedinio konsistencijos nustatymas. Vilnius. Pp. 2

LST EN 1402-1:2006 lt Neforminiai ugniai atsparūs gaminiai. 1 dalis. Vilnius 2016.

LST EN 196-10:2016 Cemento bandymo metodai. 1 dalis. Stiprio nustatymas. Vilnius 2016. Pp 32.

LST EN 196-3:2017 Cemento bandymų metodai. 3 dalis. Rišimosi trukmių ir tūrio pastovumo nustatymas. Vilnius 2017. Pp 13.

LST EN 196-6:2019 Cemento bandymų metodai. 6 dalis. Smulkumo nustatymas. Vilnius 2017. Pp 17.

LST EN ISO 10545-3:2000 Keraminės plytelės. 3 dalis. Vandens įmirkio, tariamojo poringumo, tariamojo santykinio tankio ir tankio nustatymas. Vilnius, 2000. Pp 6.

LST EN ISO 1927-5:2013 Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 5 dalis. Bandinių paruošimas ir apdorojimas. Vilnius, 2013. Pp 21.

LST EN ISO 1927-6:2013 Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 6 dalis. Fizikinių savybių matavimas. Vilnius, 2013. Pp 14.

Lu, Z., Hou, D., Ma, H., Fan, T., Li, Z. 2016. Effects of graphene oxide on the properties and microstructures of the magnesium potassium phosphate cement paste. *Constr. Build. Mater.* 119, pp. 107–112.

Lu, Z., Li, X., Hanif, A., Chen, B., Parthasarathy, P., Yu, J., Li, Z. 2017. Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates. *Constr. Build. Mater.* 152, pp. 232–239.

Lv, S., Ma, Y., Qiu, C., Sun, T., Liu, J., Zhou, Q. 2013. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Constr. Build. Mater.* 49, pp. 121–127.

Martinovic, S., Vlahovic, M., Majstorovic, J., Matovic, B., Volkov-Husovic, T. 2012. Thermal and mechanical properties of high alumina low cement castables, *Metallurgical and Materials Engineering*. 18 (1), pp. 53–65.

McLeod, S. A. 2019. What a p-value tells you about statistical significance. *Simply Psychology*.

Miller, D. P., Moslemi, A. A. 1991. Wood-cement composites: species and heartwood-sapwood effects on hydration and tensile strength. *For Prod J.* 41 (3), pp. 9–14.

Mohammed, A., Sanjayan, J. G., Duan, W. H., Nazari, A. 2015. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties. *Constr. Build. Mater.* 84, pp. 341–347.

Mokhtar, M.M., Abo-El-Enein, S. A., Hassaan, M. Y., Morsy, M. S., Khalil, M. H. 2017. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement. *Constr. Build. Mater.* 138, pp. 333–339.

Mori, T., Imazeki, H., Tsutsui, G., Tanahashi, M. 2019 .Evaluation of nano particle slurries by osmotic pressure measurement and its application to fabrication process of nano composite materials. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 18, pp. 100306.

Mostafa, N. Y., Brown, P. W. 2005. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochemica Acta*. 435 (2), pp. 162–167.

Murugan, M., Santhanam, M., Sen Gupta, S., Pradeep, T., Shah, S. P. 2016. Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste. *Cem. Concr. Compos.* 70, pp. 48–59.

Nasibulin, A. G., Shandakov, S. D., Nasibulina, L. I., Cwirzen, A., Mudimela, P. R., Habermehl K., Cwirzen, Grishin, D. A., Gavrillov, Y. V., Malm, J. E. M., Tapper, U., Tian, Y., Penttala, V., Karppinen, M. J., Kauppinen E. I. 2009. A novel cement-based hybrid material. *New Journal of Physics*. 11, pp. 2–11.

Nazari, A., Riahi, S. 2011. Al₂O₃ nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy Build.* 43, pp. 1480–1488.

Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno. A. 2010. The effects of incorporation Fe_2O_3 nanoparticles on tensile and flexural strength of concrete. *J. Am. Sci.* 6, pp. 90–93.

Nishikawa, A. 1984. Technology of Monolithic Refractories. *Plibrico Japan Company Limited*. Pp. 598.

Oh, J. Y., Park, J., Jeong, Y. C., Kim, J. H., Yang, S. J., Park, C. R. 2017. Secondary interactions of graphene oxide on liquid crystal formation and stability. *Part. Syst. Character.*, 34, pp. 1600383.

Pacewska, B., Nowacka, M., Aleknevičius, M., Antonovič, V. 2013. Early Hydration of Calcium Aluminate Cement Blended with Spent FCC Catalyst at Two Temperatures. *Procedia Engineering*. 57, pp. 844–850.

Pacewska, B., Nowacka, M., Antonovič, V., Aleknevičius, M. 2012. Investigation of early hydration of high aluminate cement-based binder at different ambient temperatures. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* 109 2, pp. 717–726.

Pacewska, B., Nowacka, M., Wilińska, I., Kubissa, W., Antonovic, V. 2011. Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. *J Therm Anal Calorim.* 105 (1), pp. 129–140.

Pacewska, B., Wilińska, I., Bukowska, M. 2009. Calorimetric investigations of the influence of waste aluminosilicate on the hydration of different cements. *J Therm Anal Calorim.* 97, pp. 61–66.

Pacewska, B., Wilińska, I., Nowacka, M. 2011. Studies on the influence of different fly ashes and Portland cement on early hydration of calcium aluminate cement. *J Therm Anal Calorim.* 106, pp. 859–868.

Palou, M. T., Kuzielova, E., Žemlička, M., Boháč, M., Novotny, R. 2016. The effect of curing temperature on the hydration of binary Portland cement. *J Therm Anal Calorim.* 125 (3), pp. 1301–1310.

Pan, B., Zhang, S., Li, W., Zhao, J., Liu, J., Zhang, Y., Zhang, Y. 2012. Tribological and mechanical investigation of MC nylon reinforced by modified graphene oxide. *Wear*. Pp. 294–295.

Pan, Y., Wu, T., Bao, H., Li, L. 2011. Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide. *Carbohydr. Polym.* 83, pp. 1908–1915.

Pan, Z., He, L., Qiu, L., Korayem, A. H., Li, G., Zhu, J. W., Collins, F., Li, D., Duan, W.H., Wang, M.C. 2015. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cem. Concr. Compos.* 58, pp. 140–147.

Pane, I., Hansen, W. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*. 35, pp. 1155–1164.

Parr, C., Simonen, F., Mucha, V., Vermeyer, K. 2006. Calcium aluminate cements for the concretes with the reduced amount of cement. *The new refractories*. 4, pp. 135–141.

Peyvandi, A., Soroushian, P., Abdol, N., Balachandra, A. M. 2013. Surface-modified graphite nanomaterials for improved reinforcement efficiency in cementitious paste. *Carbon N. Y.* 63, pp. 175–186.

Pelletier, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B. 2010. The ternary system Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties. *Cement and Concrete Composites*. 32 (7), pp. 497–507.

Pendolino, F., Armata, N. 2017. Graphene Oxide in Environmental Remediation Process. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Pp. 52.

Prasad, C., Yang, X., Liu, Q., Tang, H., Rammohan, A., Zulfiqar, S., Zyryanov, G.V., Shah, S. 2020. Recent advances in MXenes supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Radavičius, M. 2009. Regresiniai modeliai ir jų tyrimai. *Vilnius*, Pp. 102.

Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J., Sato, T. 2010. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Mater.* 3, pp. 918–942.

Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S. 2008. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* 3, pp. 327–31.

Sakalauskas, V. 2003. Duomenų analizė su Statistica. *Vilnius: Margi raštai*. Pp. 235.

Sato, T., Beaudoin J. J. 2011. Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. *Adv. Cem. Res.* 23, pp. 33–43.

Scrivener, K. L., Capmas, A. 1998. Calcium aluminate cements, Chap 13. In: Hewlett PC, editor. *Lea's chemistry of cement and concrete*. New York: Wiley. Pp. 709–778.

Senff, L., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M., Hotza, D., Repette W. L. 2009. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Constr. Build. Mater.* 23, pp. 2487–2491.

Shahriary, L., Athawale, A. 2014. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* 02, pp. 58–63.

Shang, Y., Zhang, D., Yang, C., Liu, Y. Y., Liu, Y. Y. 2015. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. *Constr. Build. Mater.* 96, pp. 20–28.

Sharma, S., Kothiyal, N.C. 2015. Influence of graphene oxide as dispersed phase in cement mortar matrix in defining the crystal patterns of cement hydrates and its effect on mechanical, microstructural and crystallization properties. *RSC Advances*. 65, pp. 52642–52657.

Siddique, R., Mehta, A. 2014. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*. 50, pp. 116–129.

Singh, A. P., Mishra, M., Chandra, A., Dhawan, S. K. 2011. Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding application. *Nanotechnology*. 22.

Singh, A. P., Mishra, M., Hashim, D. P., Narayanan, T. N., Hahm, M. G., Kumar, P., Dwivedi, J., Kedawat, G., Gupta, A., Singh, B. P. 2015. Probing the engineered sandwich network of vertically aligned carbon nanotube-reduced graphene oxide composites for high performance electromagnetic interference shielding applications. *Carbon N. Y.* 85, pp. 79–88.

Skripkiūnas, G., Yakovlev, G., Karpova, E., Ng, P.L. 2019. Hydration proces and physical properties of cement systems modified by calcium chloride and multi-walled carbon nanotubes. *Romanian Journal of Materials*. 49 (1), pp. 58–67.

Snelson, D. G., Wild, S., O'Farrel, M. 2008. Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends. *Cement and Concrete Research*. 38 (6), pp. 832–840.

Sokolov, I., Kievsky, Y. 2005. 3D design of self-assembled nanoporous colloids. *Studies in the Surface Science and Catalysis*. 156, pp. 433–442.

Soltani, T., Lee, B. K. 2017. Low intensity-ultrasonic irradiation for highly efficient, eco-friendly and fast synthesis of graphene oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38 (2), pp. 693–703.

Stephan, D., Dikoundouc, S. N., Raudaschl-Siebert, G. 2008. Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. *Thermochimica Acta*. 472 (1–2), pp. 64–73.

Sun, J. J., Yang, N.G., Sun, Z., Zeng, M.Q., Fu, L., Hu, C. G., Hu, S. S. 2015. Fully converting graphite into graphene oxide hydrogels by preoxidation with impure manganese dioxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (38), pp. 21356–21363.

Sun, L., Fugetsu, B.S. 2013. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.*, 109, pp. 207–210.

Sun, L., Xiao, M., Liu, J., Gong, K. 2006. A study of the polymerization of styrene initiated by K-THF-GIC system. *Eur. Polym. J.*, 42 (2), pp. 259–264.

Tadyszak, K., Wychowanec, J., Litowczenko, J. 2018. Biomedical Applications of Graphene-Based Structures. *Nanomaterials*, 8 (11), pp. 944.

Taylor, H. F. W. 1997. Cement chemistry. ISBN: 0727725920. *Second edition, London*. Pp. 459.

Tong, T., Fan, Z., Liu, Q., Wang, S., Tan, S. S., Yu, Q. 2016. Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* 106, pp. 102–114.

Van Garsel, D. 1999. Calcium Aluminate Cements. Cemet Test Methods. Exothermic Reaction (EXO). Frankfurt, Germany: *Alcoa industrial chemicals europe*. Pp. 16.

Wang, B., Han, Y., Liu, S. 2013. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. *Construction and Building Materials*. 46, pp. 8–12.

Wang, G. X., Wang, B., Park, J., Yang, J., Shen, X. P., Yao, J. 2009. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method. *Carbon N. Y.* 47, pp. 68–72 .

Wang, L., Zhang, S., Zheng, D., Yang, H., Cui, H., Tang, W., Li, D. 2017. Effect of Graphene Oxide (GO) on the Morphology and Microstructure of Cement Hydration Products. *Nanomaterials*. 7, pp. 429.

Wang, M., Yao, H., Wang, R., Zheng, S. 2017. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement-matrix composite with enhanced fluidity and toughness. *Constr. Build. Mater.* 150, pp. 150–156.

- Wang, M., Wang, R., Yao, H., Farhan, S., Zheng, S., Du, C. 2016. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. *Constr. Build. Mater.* 126, pp. 730–739.
- Wang, Q., Cui, X., Wang, J., Li, S., Lv, C., Dong, Y. 2017. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste. *Constr. Build. Mater.* 138, pp. 35–44.
- Wang, Q., Wang, J., Lu, C., Liu, B., Zhang, K., Li, C. 2015. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Carbon Mater.* 30, pp. 349–356.
- Wang, Q., Wang, J., Lu, C. X., Cui, X. Y., Li, S. Y., Wang, X. 2016. Rheological behavior of fresh cement pastes with a graphene oxide additive. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 31, pp. 574–584.
- Wang, S., Zhang, S., Wang, Y., Sun, X., Sun, K. 2017. Reduced graphene oxide/carbon nanotubes reinforced calcium phosphate cement. *Ceram. Int.* 43, pp. 13083–13088.
- Wang, X. Y., Lee, H. S., Park, K. B., Kim, J. J., Goldenet, J. S. 2010. A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends. *Cement and Concrete Composites.* 32 (6), pp. 468–477.
- Wohrmeyer, C., Alt, C., Kreuels, N., Parr, C., Vialle, M. 1999. Calcium aluminate aggregates for use in refractory castables. Technical paper: 35th *American Ceramic Society Symposium*. Pp. 12.
- Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Poon, C. S., 2019. Chaipanich, A. Heat of hydration of cement pastes containing high-volume fly ash and silica fume. *J Therm Anal Calorim.* 138 (3), pp. 2065–2075.
- Xu, L., Wang, P., Zhang, G. 2012. Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement-calcium aluminate cement mixtures. *J Therm Anal Calorim.* 110, pp. 725–731.
- Zhang, J., Nan, L., Yue, W., Chen, X. 2020. Enhanced methanol electro-oxidation activity of electrochemically exfoliated graphene-Pt through polyaniline modification. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 858, pp. 113821.
- Zhang, P., Leming, O., Liu, K. 2016. Hydration Mechanism of Portland Cement Prepared from Stoncoal Vanadium Slag. *Procedia Environmental Sciences.* 31, pp. 598–604.
- Zhang, R., Cheng, X., Hou, P., Zheng M.Y. 2015. Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. *Constr. Build. Mater.* 81, pp. 35–41.
- Zhao, L., Guo, X., Song, L., Song, Y., Dai, G., Liu, J. 2020. An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials. *Construction and Building Materials.* 241, pp. 117939.
- Zhao, L., Guo, X., Ge, C., Li, Q., Guo, L., Shu, X., Liu, J. 2017. Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites. *Compos. Part B Eng.* 113, pp. 308–316.
- ГОСТ 20910-90:1991 Бетоны жаростойкие. Технические условия. Государственный стандарт 1991. Pp 19.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Kudžma, A.; Škamat, J.; Stonys, R.; Krasnikovs, A.; Kuznetsov, D.; Girskas, G.; Antonovič, V. 2019a. Study on the effect of graphene oxide with low oxygen content on Portland cement based composites. *Materials*. 12(5): 1–17. ISSN 1996–1944. (Clarivate Analytics Web of Science).

Kudžma, A.; Stonys, R.; Antonovič, V. 2019b. Influence of nanographene oxide on calcium aluminate cement hydration. *Interceram: International Ceramic Review*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden 68(1–2): 30–34. ISSN 0020–5214.

Žurauskienė, R.; Kudžma, A.; Žurauskas, R. 2015. Industrial waste and burning temperature effect to building ceramics' properties. *Journal of sustainable architecture and civil engineering*. Kaunas: Technologija. 10(1): 50–57. ISSN 2029–9990.

Straipsniai kituose leidiniuose

Kudžma, A.; Antonovič, V.; Stonys, R.; Škamat, J. 2015. The investigation of properties of insulating refractory concrete with portland cement binder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies 96(1): 1–9. ISSN 1757–8981. (Conference Proceedings)

Summary in English

Introduction

Problem formulation

Synthetic, chemical admixtures, effective mineral and nano additions are used to design new durable high-performance concretes and mortars. So far, there is no consensus on the effect of nano additives on the structure and properties of cement based binders and it is not clear how nano components influence the hydration of Portland cement (PC) and calcium aluminate cement (CAC), the formation of nano and micro structures during the curing and high heat treatment of binding materials, namely CAC.

The dissertation analyses the effect of graphene oxide (GO) on the modification of the structure of Portland cement and CAC materials, resulting in the improvement of material performance. It is believed that GO has structural modification properties: the formation of crystallization centers, accelerates the formation of crystal hydrates, and so on.

Relevance of the thesis

The increasing scale of new materials and their technologies in recent years requires cement based building materials with better properties (adhesives, mortars, concretes, etc.). Nano additives – graphene oxide one of them – can be used to improve the general and specific characteristics of cement based materials.

The scope of nano additive manufacture and the expanding range of their applications have increased recently. The use of nano additives on composite cement based ma-

terials makes it possible to control the cement hydration process, the formation of nano and micro structure, to improve the durability of materials (better resistance to high temperatures and chemical agents, improved mechanical and physical properties, etc.)

The development of a new generation of composite materials not only improves their properties, but also solves such challenges as reducing the amount of cement, the secondary use of waste materials, which contributes to the reduction of the climate change process.

Object of the thesis

Cementitious composite materials with Portland cement and calcium aluminate cement modified with graphene oxide.

Aim of the thesis

Determine the effect of low oxidation level graphene oxide amount on the hydration, structure and properties of cementitious composite materials with Portland cement and calcium aluminate cement.

Objectives of thesis

The following objectives were set to reach the aim:

1. Determine the structure characteristics of low oxidation (C/O – 4:1) graphene oxide suitable for modification of compositions with Portland cement and calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$).
2. Determine the effect of graphene oxide amount on the hydration of Portland cement and calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) and the formation of hardened cement stone microstructure.
3. Determine the relationship between the amount of graphene oxide and the properties of the mortar made of Portland cement and refractory concrete with the average amount of calcium aluminate cement.
4. Determine the effect of graphene oxide amount on the properties of refractory concrete with average calcium aluminate cement content after heat treatment at 800 °C, 1000 °C, and 1200 °C.

Research methodology

Standard research methods were employed in research work presented in the doctoral thesis. Standard methods were applied to determine the main properties of Portland cement paste and mortar, and refractory concrete. Scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), electrical conductivity (EC), ultrasonic pulse velocity (UPV), calorimetry and exothermic (EXO) and X-ray diffraction (XRD) analysis methods were employed for PC and CAC structure tests. Standardized test methods were used to measure slump flow, density, ultrasonic pulse velocity, compressive and flexural strengths of cement based materials (cement paste, mortar and refracto-

ry concrete). A Fourier transform infrared (FTIR), Raman spectroscopy, electrochemistry and light absorption tests were used to determine GO characteristics.

Scientific novelty of the thesis

The following new findings important for the materials engineering were obtained in this research:

1. The effect of graphene oxide having a lower level of oxidation (C/O – 4:1) on the hydration of Portland cement and calcium aluminate cement and the formation of hardened cement stone microstructure was determined. This is new theoretical knowledge that enables using of low oxidation level graphene oxide in cementitious materials as an additive to improve their properties.
2. The addition of low oxidation level graphene oxide was found to improve the physical and mechanical properties of the mortar made of Portland cement and of refractory concrete containing the average amount of calcium aluminate cement and chamotte filler.

Practical value of the research findings

Compositions of Portland cement mortar modified with graphene oxide to be used in civil engineering, and refractory concrete containing the average amount of calcium aluminate cement to be used for the lining of industrial thermal aggregates were selected basing on the research results.

Defensive statements

1. Graphene oxide addition having a lower level of oxidation is suitable for modification of Portland cement and calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) and has an effect on the hydration process and structure formation.
2. Graphene oxide improves technological, physical and mechanical properties of the mortar made of Portland cement and refractory concrete with the average amount of calcium aluminate cement.

Approval of the research findings

Four scientific articles have been published on the topic of the dissertation: one in the Journal of the Clarivate Analytics Web of Science database with a citation rate, one in the Journal Proceedings database of the Clarivate Analytics Web of Science database and two in the journal of other international databases.

The results of the research conducted in the dissertation were published in eight scientific conferences in Lithuania and abroad:

- 13th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques” 2019, Vilnius;
- 27th International Conference “Scientific and Technological Conference of the Latvian Concrete Association” 2018, Riga, Latvia;

- 10th International Conference “Refractories, Furnaces and Thermal Insulation” 2018. Jasna, Slovakia;
- 21st Lithuanian Young Scientists Conference “Science – the Future of Lithuania” 2018. Vilnius;
- 20th Lithuanian Young Scientists Conference “Science – the Future of Lithuania” 2017. Vilnius;
- 19th Lithuanian Young Scientists Conference “Science – the Future of Lithuania” 2016. Vilnius;
- International Conference of Refractory and Metallurgy 2016, Moscow, Russian Federation.
- 2nd International Conference “Innovative Materials, Structures and Technologies” 2015. Riga, Latvia

Structure of the thesis

The thesis consists of the introduction, three chapters, general conclusions, reference list, the list of author’s publications on the topic of the thesis, a summary in English, and annexes.

The length of the paper is 100 pages excluding annexes, 35 figures, 13 tables and 147 literature sources were used for this thesis.

1. Research analysis of the use of nano additives in cementitious materials

The demand for cement based binders used in civil and industrial construction is increasing and they are exposed to various mechanical, thermal, chemical and others factors. An analysis of the literature shows that various cement based composites can be modified with active mineral, organic, inorganic and chemical additives to improve their mechanical and physical properties.

The performance of cement based composites depends on the structure formed during curing. An analysis of the literature shows that the resulting structure depends on the hydration course of the composite. Hydration can be modified by the addition of micro and nano additives that can act as crystallization centers, hydration accelerators, or retarders.

Graphene oxide has hardly been used in refractory concretes with CAC, but a lot of research has been done using Portland cement composites using GO additive with a C/O ratio of 2:1. Such structures have an effect on the hydration of the PC and improve the physical and mechanical properties of the cement based material. It is expedient to carry out feasibility studies of graphene oxide with lower oxidation degree in Portland cements and refractory concretes, evaluating its effect on the hydration of different cements, as well as on the microstructure, and properties of cement based binder composites.

2. Materials used and test methods for graphene oxide modified cementitious materials

Portland cement (PC) – CEM I 42.5R. Chemical composition (mass %): CaO – 62.46; SiO₂ – 19.23; Al₂O₃ – 4.91; Fe₂O₃ – 3.50; MgO – 3.19; K₂O – 0.94; Na₂O – 0.12; SO₃ – 3.10;

Calcium aluminate cement (CAC) – “Gorkal 70”. Chemical composition (mass %): Al₂O₃ – 69.00–71.00; CaO – 28.00–30.00; SiO₂ < 0.50; Fe₂O₃ < 0.30; Na₂O + K₂O < 0.50;

Graphene oxide (GO) – 500mg/l suspension, chemical composition (mass %): C – 79.00; O – 20.00;

Amorphous SiO₂ microsilica (MS) – chemical composition (mass %): SiO₂ – 96.06; Al₂O₃ – 0.20; Fe₂O₃ – 0.05; C – 0.60; CaO – 0.25; MgO – 0.40; K₂O – 1.20; Na₂O – 0.10; SO₃ – 0.35;

Reactive alumina (RA) – chemical composition (mass %): Al₂O₃ – 99.70; Na₂O – 0.12; Fe₂O₃ – 0.03; SiO₂ – 0.03; CaO – 0.02;

Chamotte (CH) – BOS 145 mark; particle size 0–5 mm; chemical composition (mass %): SiO₂ – 49.50; Al₂O₃ – 44.30; Fe₂O₃ – 2.07; CaO – 0.60; MgO – 0.92; K₂O – 0.73; SO₃ > 0.10; TiO₂ – 1.35; Na₂O – 0.31;

Ground chamotte (GC) – made of BOS 145 mark chamotte; particle size < 0.14 mm;

Sand (SM) – particle size 0–4 mm;

Deflocculants – polycarboxylate ester “Castament FS20” (FS20) and sodium tripolyphosphate Na₅P₃O₁₀ (NT);

Polycarboxylate superplasticizer (SP) – solid content – 27%.

The flexural strength and compressive strength of Portland cement mortar samples were determined after 7 and 28 days in accordance with EN 196-1. The mortar dough was poured into molds and kept at a humidity of at least 50% for 1 day. The specimens were then removed from the molds and immersed in water at 20 ± 1 °C for 6 or 27 days. Cement doughs were selected for Portland cement without (GOP series) and with SP (GOPS series) and different amounts of GO (0.02%, 0.04% and 0.06% and control without GO additive) compositions. Superplasticizer consisted of 0.5% based on the cement mass. The W/C in unplasticized and plasticized dough was 0.30 and 0.27, respectively. Compositions of Portland cement mortar with different amounts of GO (0.02%; 0.04%; 0.06%; 0.10% and control without GO additive) were selected, which consisted of 25% of Portland cement and 75% of sand. The superplasticizer consisted of 0.5% of the cement mass and over 100% of the dry components. The W/C in the Portland cement mortars was 0.50%.

Preparation and treatment (hardening, drying and heat treatment) of refractory concrete specimens was performed in accordance with the requirements of LST EN ISO 1927-5: 2013. The basic physical and mechanical characteristics have been determined in accordance with LST EN ISO 1927-6: 2013. Concrete specimens' density, compressive strength, ultrasonic pulse velocity time were determined after 72 hours curing, drying at 110 °C and heat treatment at 800 °C, 1000 °C and 1200 °C (± 5 °C). For the studies of CAC compositions, the compositions consisted of 100% calcium aluminate cement and different amounts of GO (0; 0.07%; 0.14% and 0.28%). Samples B0, B1 and

BR0, BR1 of two different compositions of refractory concrete with an average amount of calcium aluminate cement were prepared. Samples of compositions B1 and BR1 used 0.07% graphene oxide additive. Additionally reactive alumina was added to the concrete samples of BR0 and BR1 compositions by replacing part of the chamotte.

3. Effect of graphene oxide on hydration and properties of Portland cement and calcium aluminate cement materials

EDS results revealed that GO consists of $\sim 77\%$ carbon (C) and $\sim 19\%$ oxygen (O). The remaining $\sim 4\%$ are made of technological residue, such as Mn ($\sim 3\%$) K, Cl, S (technological residue in GO produced according to Hummer's method) and elements like Si, Ca, Al, Cu, Zn (presumably the residue present in initial graphite). The actual C/O ratio according to EDS results is 4.05.

The Raman spectroscopy results of GO presented in Figure S3.1 demonstrate the characteristic elements of Raman spectra of carbon-based materials. The G peak of the first band corresponds to C–C bond and is typical of all carbon systems (Childres *et al.*, 2013; Gupta *et al.*, 2017). According to the research literature (Childres *et al.*, 2013), the G peak of intact graphite appears at 1580 cm^{-1} . In our case the G peak appeared at about 1583 cm^{-1} , i.e. significantly lower compared to highly oxidized graphene. It is more characteristic of non-oxidized graphite, which might produce a low oxidation level of GO (C/O is ~ 4). D and 2D peaks appear due to the double and triple resonance process in the second band (Bouša *et al.*, 2013) D peak is about $\sim 1343\text{ cm}^{-1}$ and it is a result of disordered or damaged structures due to attached functional oxygen groups.

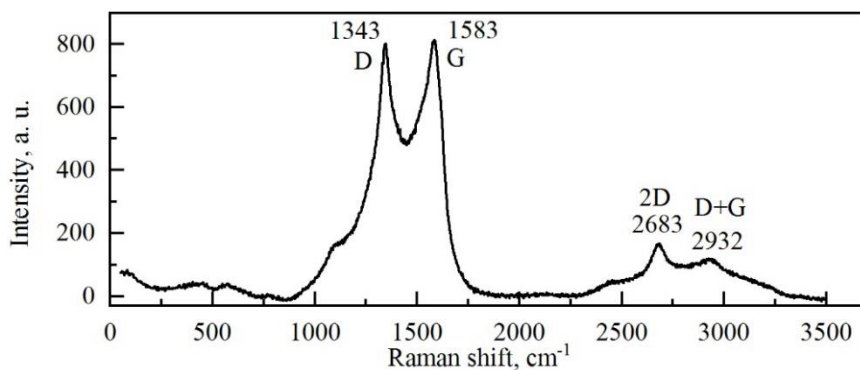


Fig. S3.1. Graphene oxide spectrum intensity dependence on Raman spectral shift

2D peak is at 2683 cm^{-1} . 2D displacement and form is correlating with the number of graphene layers (Shahriary ir Athawale, 2014). Authors claim (Childres *et al.*, 2013) that a spiky and intense 2D peak is typical of a single-layer graphene, but with lower 2D/G peak ratio, the number of graphene layers' increases. A flat and wide 2D peak obtained in this test may indicate that a portion of GO in the analyzed suspension is made of multi layered nanoparticles. D+G indicating distortion of carbon materials is also observed at 2932 cm^{-1} .

The FTIR spectrum results (Fig. S3.2) confirmed the presence of functional oxygen containing groups of epoxy, carboxyl, carbonyl, hydroxyl, typical of GO synthesized according to the Hummer's method. The main peaks in the spectrum are identified as follows: the wide absorption between 3000 cm^{-1} and 3700 cm^{-1} with the maximum value of 3385 cm^{-1} are related to longitudinal O–H bonds. Absorption peak at 1733 cm^{-1} is typical of C=O bonds in carbonyl and carboxyl groups, which are located mainly on the edges and base planes of GO sheet. The peak at 1615 cm^{-1} most probably appeared due vibration of double C=C bonds and deformation of water molecules (H–O–H bending). Two peaks at 1224 cm^{-1} and 1050 cm^{-1} respectively may be related to C–O–C and C–O. The peak at 1165 cm^{-1} is related to C–OH bond. The peak at 847 cm^{-1} may attributed to the flexural vibration of epoxy ring C–O–C (Lee Smith, 1979). Weakly expressed peaks at $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1267\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ indicate the present of groups containing sulphur (--C--SO_3^-).

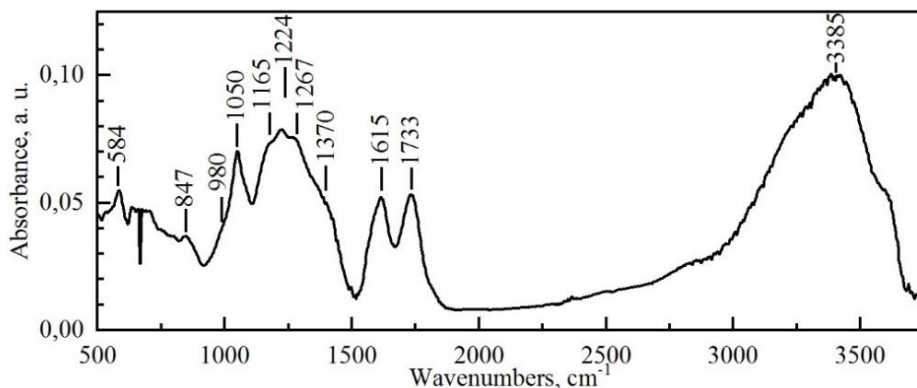


Fig. S3.2. Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum of the graphene oxide

The results of GO and PC paste slump flow are presented in Table S3.1. In all cases the slump flow values became higher with the addition of GO. The slump flow values of cement pastes without a plasticizer (GOP0, GOP2, GOP4 and GOP6) increased about $\sim 4\%$ and no relationship with GO content was observed. In the case of plasticized cement paste a similar insignificant $\sim 4\text{--}7\%$ increase if slump flow was observed in specimens containing GO; however, a gradual increase in slump flow values with higher GO content is noteworthy. An inverse relationship was obtained, unlike the relationship described in the papers of other authors. Some authors report (Shang *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017) that modification of ordinary Portland cement with small amounts ($0.02\text{--}0.04\%$) of highly oxidized GO (C/O = 1:2.3) significantly reduces the slump flow of cement paste. This effect was explained by two main hypotheses. According to the first hypotheses (Chuah *et al.*, 2014), GO has many hydrophilic functional groups and a large surface area. It is able to absorb water molecules on its surface and thus to reduce the amount of free water and the slump flow of the paste. According to Shang *et al.*, (2015), negatively charged GO bridges cement particles via electrostatic interaction, binds a large amount of free water thus affects the rheological properties of the cement paste. The tests of this

research work showed that another mechanism of GO with lower oxidation degree and cement interaction may occur in the case.

Table S3.1. Slump flow of cement paste

	Without SP				With SP			
	GOP0	GOP2	GOP4	GOP6	GOPS0	GOPS2	GOPS4	GOPS6
Slump	165	172	171	172	171	175	177	178
flow, mm	±1.3	±1.0	±0.8	±0.8	±1.8	±1.0	±0.8	±1.3

Figure S3.3 illustrates exothermic reaction temperature curves at the time of curing cement paste modified with GO. At the time of the main reaction the temperature of control paste GOPS0 was ~ 24 °C. The induction period lasted about 4 hours. The highest hydration temperature GOPS0 of ~ 48 °C was reached approximately after 12.5 hours. In specimens modified with 0.02%, 0.04% and 0.06% of GO the initial reaction temperature did not change, whereas the max temperature was reached at the same time, after 12.5 hours. The highest temperatures of exothermic reactions were recorded as follows: ~ 44 °C in specimen GOPS2, ~ 46 °C in specimen GOPS4 and ~ 41 °C in specimen GOPS6. Authors Q. Wang *et al.* (2015) have also reported that hydration heat in Portland cements reduces with higher GO content. We have also observed a similar trend of lower heat release in specimens modified with GO.

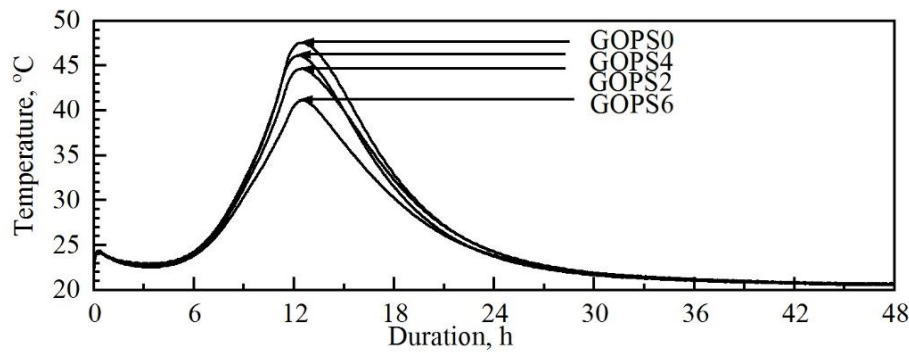


Fig. S3.3. Cement hydration exothermic reaction peak temperature depending on the amount of graphene oxide

The time related relationship between the amount of GO and UPV in the plasticized cement pastes are illustrated in Figure S3.4. In the initial phase prior to the binding of the paste, UPV in all pastes was about 980 m/s. A later increase of UPV values is related to the binding and increased density of the pastes. GO addition reduced the induction period of cement paste hydration, i.e. accelerated the pastes hardening time and the thickening of its structure. The induction period of specimen GOPS0 was the longest, namely ~ 4.5 hours. GOPS6 containing 0.06% of GO had the shortest induction period of 3.5 hours. After 24 hours of measuring the UPV in all pastes modified with GO was

higher compared to the pastes without GO. Higher UPV indicates denser structure. Direct relationship between GO content and the increase in UPV values should be pointed out. Specimens containing 0.02% and 0.06% of GO demonstrated similar results: UPV was 3450 m/s and 3420 m/s respectively, while specimens of composition GOPS4 had the average UPV value of 3350 m/s. UPV in specimens of composition GOPS0 without GO addition was 3300 m/s after 24 hours.

The results of slump flow, exothermic temperature and UPV tests showed that GO has an effect on the hydration of cement pastes. The slump flow test done immediately after mixing showed that the slump flow of GO modified cement pastes increases. It means that GO may act as electrostatic disperser in the initial state (immediately after mixing). It has a similar effect on cement particles as superplasticizer. On the other hand, GO, which functional groups of epoxy, carboxyl, carbonyl, hydroxyl, may induce the formation of additional centers of crystallizations, accelerate the crystallization of hydrates and the hardening time of cement paste. A shorter induction period in specimens containing GO confirms the presumption given above. It should be also noted that in the early period of hydration, denser structure is formed in compositions with GO.

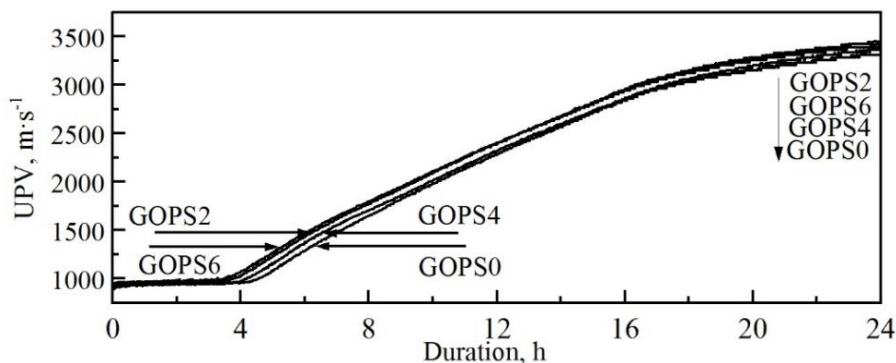


Fig. S3.4. Plasticized Portland cement ultrasound pulse velocity depending on the amount of graphene oxide over time

The results of the mercury porometry tests presented in Table S3.2 show that the porosity of hardened Portland cement paste changes depending on GO content. The average porosity of hardened Portland cement paste modified with GO (GOPS6) after 28 days of curing and drying at 50 °C was found to decrease from 22.87% to 22.51%, i.e. by 0.36%, compared to the control specimen GOPS0. This decrease is explained by a higher density of the material due to hydration products formed in capillary pores (Long et al., 2018a) and as a result of GO addition. The same is proved by the average size of pores, which reduced from 0.084 μm to 0.073 μm . The reduced average size of pores causes the total pore surface to increase by 13% from 5.31 m^2/g observed in the control specimens of hardened Portland cement stone to 6.00 m^2/g in specimen GOPS6.

Table S3.2. Characteristics of Portland cement stone pores

Characteristics	GOPS0	GOPS6
Porosity, %	22.87	22.51
Total pore surface area, m ² /g	5.31±0.27	6.00±0.30
Average pore size, μm	0.084±0.0042	0.073±0.0037

Figure S3.5 illustrates XRD test results of hardened Portland cement paste after 28 days of curing.

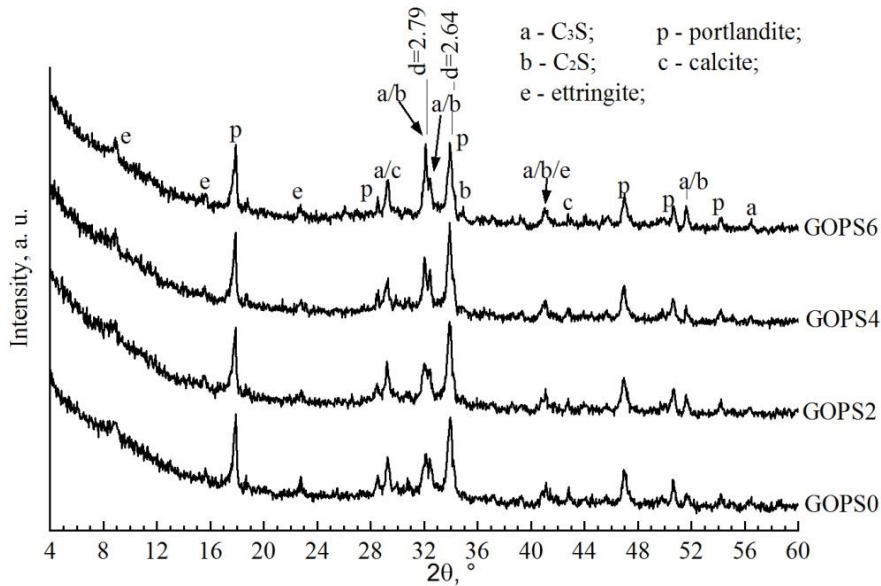


Fig. S3.5. X-Ray diffraction of cement stone after 28 days of curing curves and main peaks intensities depending on graphene oxide

The following typical Portland cement hydration products were identified: portlandite CH or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and ettringite $\text{C}_3\text{AS}_3\text{H}_{32}$, as well as non-hydrated cement minerals alite C_3S and belite C_2S . The slightly pronounced convexity of diffraction curves between $\sim 27^\circ$ and $\sim 35^\circ$ 2-theta is related to the presence of amorphous C–S–H gel, the major hydration product of Portland cement, the identification of which by means of XRD is limited. The radiographs presented reveal that there is little difference between the diffraction curves of hardened cement paste with GO and the curves of the control specimen. The results obtained are similar to the results published by other authors (Murugan *et al.*, 2016; L. Wang *et al.*, 2017). Small variations in the intensity of the main attributable to CH ($d = 2.64 \text{ \AA}$) and non-reacted cement minerals C_2S and C_3S ($d = 2.79 \text{ \AA}$) should be taken into consideration. After adding 0.02%, 0.04% and 0.06% of

GO, the intensity of the main CH peak increased 4%, 10% and 12% respectively. Authors L. Wang *et al.* (2017) and K. Gong *et al.* (2014) also report in their papers the increase in the size and amount of CH after adding 0.02–0.08% of GO.

Figure S3.6a illustrates the compressive strength of mortar specimens modified with GO after 7 and 28 days of curing. After 7 days of curing GO did not have any significant effect on the compressive strength or mortar specimens containing 0.02% and 0.04% of GO. 0.06% of GO increased the compressive strength by 10.5%. A more significant change was observed after 28 days of curing. The compressive strength of all specimens modified with GO was found to increase compared to the control specimen without GO. A gradual increase in compressive strength (10.5–21.7%) was observed when GO content was from 0.02% to 0.06%. The highest increase of 21.7% was obtained in specimens containing 0.06% of GO. Although the increase in compressive strength was observed in specimens containing up to 0.06% of GO addition, an additional composition of mortar GOM10 with 0.1% of GO was prepared. A similar effect of ~ 10% increase in the compressive strength was obtained after 7 days of curing, while after 28 days of curing the compressive strength of the mortar containing 0.1% of GO increased 12% less than the strength of the mortar containing 0.6% of GO. GO addition had a less significant effect on the flexural strengths of specimens (Fig. S3.6b). A slight increase in the flexural strength of specimens was observed only with the addition of 0.06% of GO: after 7 days of curing, the flexural strength of the specimens increased by 14.3%; however, after a longer curing of mortar specimens, this effect was weaker; the difference in the flexural strength between GO modified and control specimen was only ~ 3%.

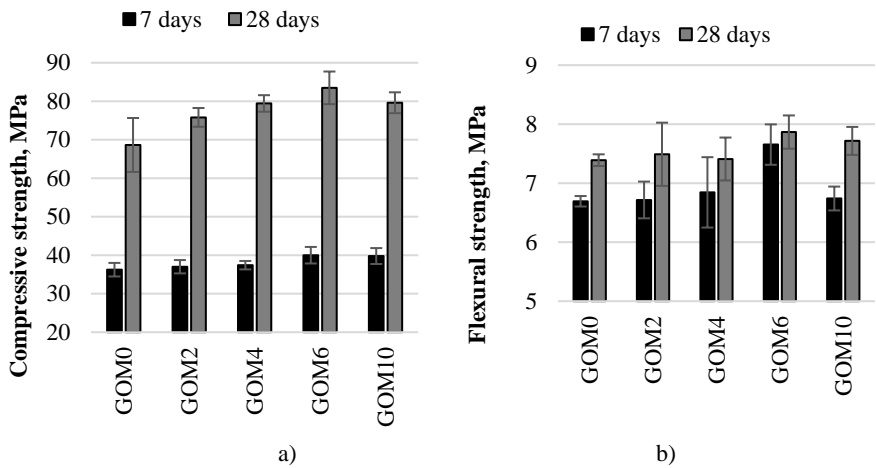


Fig. S3.6. Portland cement mortar specimens mechanical properties:
a) compressive strength of mortar specimens cured for 7 and 28 days;
b) flexural strength of mortar specimens cured for 7 and 28 days

In order to evaluate the effect of the increase in density on the strength of mortar specimens, the obtained values were converted into the strength index f_s corresponding to one density selected (Laukaitis *et al.*, 2012) (Table S3.3).

Table S3.3. Reduced compressive strength of Portland cement mortar samples f_s , MPa

Compositions	7 days	28 days
GOM0	36.2	68.6
GOM2	35.7	74.6
GOM4	35.1	77.8
GOM6	35.8	80.1
GOM10	36.7	77.3

The strength of GO modified mortar specimens cured for 7 days was found to differ from the strength of the control specimen; however, the change of f_s values was approximately ± 1 MPa suggesting that the actual strength of the mortar specimen after 7 days of curing (Fig. S3.6) may be directly related to increased density. In the case of mortar specimens cured for 28 days the values of calculated strength f_s increased with the increase of GO content to 0.06%. It means that, in addition to density, there are other factors, which cause the improvement of mechanical properties.

Some mechanisms proposed by other authors to explain the increase in strength without any relation to the changes in crystal morphology are possible: The development of a 3D network as a result of a chemical reaction between $-\text{COOH}$ groups at the edges of GO sheets and a $\text{Ca}_2+\text{Ca}(\text{OH})_2$ cement system (M. Wang *et al.*, 2016); the formation of strong bonds with $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ during hydration, due to the entry of functional groups into reactive sites (Chuah *et al.*, 2014); crack control as a result of better mechanical bridging and strong interaction between cracks and GO plates (Pan *et al.*, 2015).

The conducted tests have shown that GO additive with an increased C/O ratio is an active additive having a strong effect on the hydration of Portland cement. It makes the microstructure of hardened cement paste and mortar denser and improves the mechanical properties of cementitious materials.

Electrical conductivity (EC) tests of CAC suspension show that the addition of graphene oxide promotes the release of ions into the cement suspension ($W/C - 5$). After one minute cement came into contact with water, the EC in suspension GOC0 was the lowest and reached 320 μS , the EC in suspension compositions GOC05, GOC10, and GOC20 was 430 μS , 590 μS , and 600 μS respectively. A similar increase in EC values in relation to graphene oxide content in the cement suspension was observed after 5 minutes and 10 minutes. These result shows that graphene oxide promotes the release of ions and the dissolution of cement mineral crystals, and that accelerates the hydration process. After 20 minutes the EC in all specimens was similar and reached 2000 μS . It indicates the induction hydration process.

Calorimetry tests showed (Fig. S3.7) that after mixing CAC with water or GO suspension, the surface of the cement particle becomes wet and crystals of cement minerals begin to dissolve in the first stage of hydration and up to 14 W/kg of heat is released.

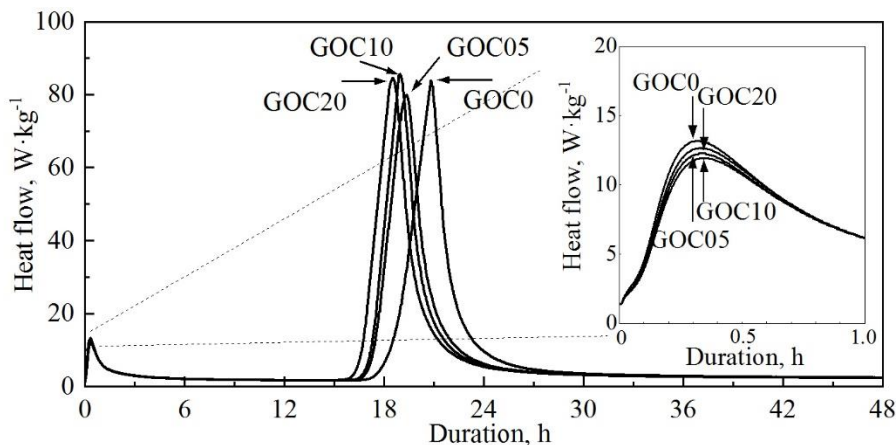


Fig. S3.7. Time dependence of heat flow in calcium aluminate cement paste at different amounts of graphene oxide (W/C – 0.35)

It should be noted that GO modified cement pastes released slightly smaller amounts of heat. After 20 minutes the process slows down in the second stage of hydration process. The induction cement hydration period lasts about 16 hours. At this stage the cement minerals additionally dissolves, crystalline hydrates are formed, and the concentration of ions increases (Pacewska *et al.*, 2012). The induction phase is followed by the third stage by a significant heat emission leading to the crystallization of cement hydrates. In our tests the maximum heat release was recorded the earliest, i.e. after 18.5 hours, in the cement paste made with GOC20 suspension. The maximum heat release in cement paste GOC10 was recorded after 19.0 hours, and after 19.5 hours in cement paste GOC05. Cement paste GOC05 released the lowest maximum heat of 79.64 W/kg. The maximum heat release was the latest, after 21.0 hours, in the control specimen. It means that graphene oxide addition accelerates the cement hydration process in the paste. After 24 hours the process slows down and the amount of heat released reduces significantly (Stage IV).

Ultrasonic pulse velocity tests (Fig. S3.8) in CAC paste showed similar UPV values of ~ 1000 m/s in all specimens during the first hour. The crystallization process started the earliest in specimen GOC20 with the highest GO content and after 24 hours the UPV value of ~ 3600 m/s was reached. The lowest UPV value of ~ 3300 m/s after 24 hours was recorded in the control specimen. These tests indicate that in the early CAC hydration period (24 hours) the specimens with GO addition had a denser microstructure.

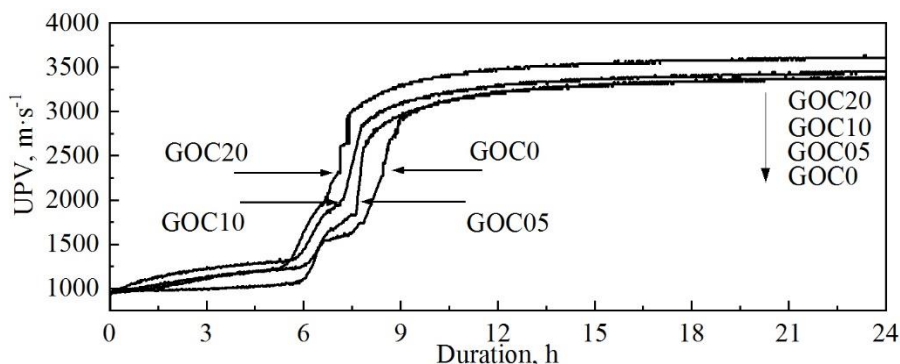


Fig. S3.8. Time dependence of ultrasound pulse velocity on calcium aluminate cement paste at different amounts of graphene oxide ($W/C = 0.35$)

XRD results of hardened cement paste are presented in Fig. S3.9. The phase compositions of hardened cement paste containing GO differed from the composition of the control specimen GOC01. The tests revealed the formation of CAH_{10} hydrates in cement specimens with and without GO. Non-reacted cement minerals CA and CA_2 were also identified. A slight increase in the intensity of C_2AH_8 hydrate peak was also observed. The intensity of peaks corresponding to CAH_{10} hydrates was higher in hardened cement paste specimen GOC201 containing GO addition. A correlation was observed between XRD and calorimetry test results. CAC hydration process was more intensive in the specimens containing GO addition. It suggests that graphene oxide promotes the formation of denser structure with a higher degree of hydration.

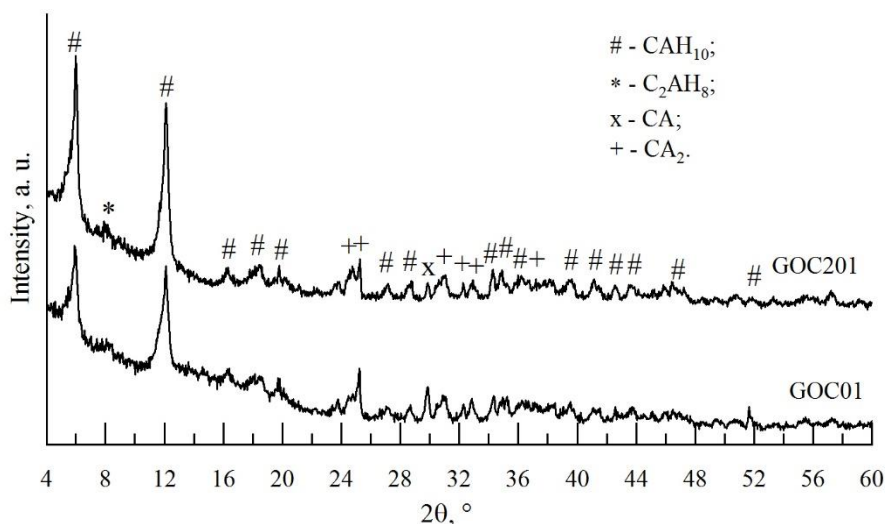


Fig. S3.9. X-Ray diffraction and main peak intensities of the calcium aluminate cement stone after 72 hours hardening at 20 °C temperature

Fig. S3.10 illustrates the microstructure of CAC hardened cement stone. The control specimen of composition GOC01 has an amorphous microstructure (Fig. S3.10a) with plate-shaped C_2AH_8 crystal hydrates. C_2AH_8 crystal hydrates and numerous CAH_{10} crystal hydrates of hexagonal prism shape is seen in hardened cement paste of composition GOC201 with GO additive (Fig. S3.10b). Non-reacted cement minerals connected by amorphous AH_3 are observed in other areas of the hardened cement paste.

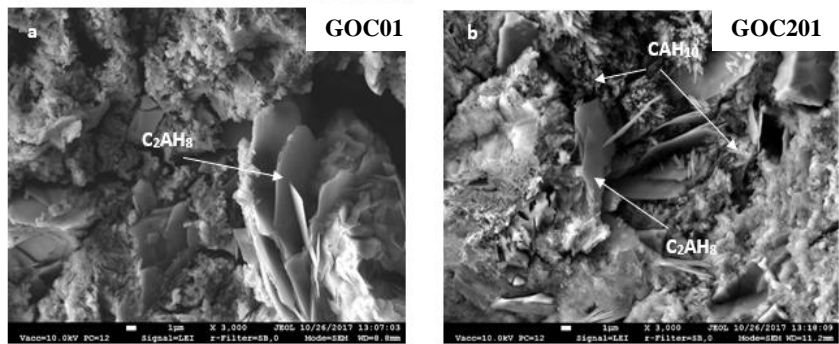


Fig. S3.10. Calcium aluminate cement microstructure after 72 hours of hardening: a) GOC01 composition (magnification $\times 3000$); b) GOC201 composition (magnification $\times 3000$)

The tests revealed that GO is an effective additive in CAC binder, as was with Portland cement. GO accelerates CAC hydration in the early period, leads to the formation of denser cement paste structure and a higher degree of hydration is achieved.

GO addition was found to have an effect on the strength of refractory concrete specimens (Fig. S3.11): after 72 hours of curing the compressive strength of specimen B1 containing 0.07% of GO increased from ~ 38 MPa to ~ 48 MP compared to the strength of the specimens without GO. The trend of the growth of compressive strength in specimens containing 0.07% of GO remains unchanged after drying at 110°C and heat treatment at 800°C , 1000°C and 1200°C temperatures.

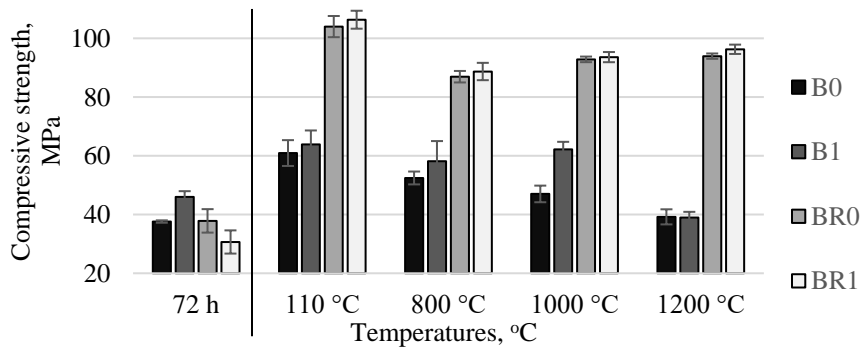


Fig. S3.11. Compressive strength of refractory concrete after 72 hours of curing, drying at 110°C and heat treatment at 800°C , 1000°C , 1200°C temperatures

The highest increase in compressive strength of 29% was observed in specimen B1 after heat treatment at 1000 °C. The compressive strength of refractory concrete specimen BR1 after heat treatment at 110 °C, 800 °C, 1000 °C and 1200 °C temperatures was also up to 4% higher compared to the compressive strength of specimens without GO.

General conclusions

1. A low oxidation level GO prepared by the Hummers method due to the presence of functional, oxygen-containing epoxy, carboxyl, carbonyl, hydroxyl groups is suitable for the modification of compositions with Portland cement and calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$). The determined carbon to oxygen ratio in GO is ~ 4: ~ 77% carbon (C) and ~ 19% oxygen (O), and the remaining ~ 4% is made of technological residues, such as Mn, K, Cl, S, and other.
2. In compositions with Portland cement where GO content was increased from 0.02% to 0.06% the peak temperature of exothermic hydration reaction reduced from 44 °C to 41 °C and in specimens without GO addition the peak temperature of exothermic hydration reached 48 °C. After 28 days of curing the compressive strength of mortar specimens modified with 0.06% of GO was 83.5 MPa, the flexural strength was 7.9 MPa. The values are ~ 22% and ~ 6% higher compared to the specimens without GO addition. After 7 days of curing the increase in reduced compressive strength is directly related to increased density. After 28 days of curing reduced compressive strength in specimens modified with 0.06% of GO is 17% higher compared to the specimens without GO.
3. At 20 °C temperature, the increase of GO addition up to 0.28% has an effect on the hydration of calcium aluminate cement ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$), compared to the specimens without GO. Apparently, due to the formation of new crystallization centers, which increases the release of ions in calcium aluminate cement paste suspensions and accelerates the formation of crystal hydrates, shortens the hydration induction period to 2.5 hours and changes the amount of hydration products: peak intensities corresponding to CAH_{10} hydrates are higher and the corresponding peak intensities for unreacted CA and CA_2 minerals are lower.
4. The selected compositions of refractory concrete containing calcium aluminate cement, chamotte filler and active mineral and nano additives can be used for the lining of industrial thermal aggregates. The addition of 0.07% of GO has an effect on the physical and mechanical properties of refractory concrete with an average amount of calcium aluminate cement after heat treatment at 1000 °C: the compressive strength of the specimens reaches ~ 92 MPa; density is ~ 2140 kg/m³; ultrasonic pulse velocity is ~ 4350 m/s; thermal resistance > 50 heating-cooling cycles and thermal deformation is ~ -0.20%.

Priedai¹

A priedas. Autoriaus sąžiningumo deklaracija

B priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje

C priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Andrius KUDŽMA

GRAFENO OKSIDO POVEIKIS CEMENTINIŲ MEDŽIAGŲ HIDRATACIJAI,
STRUKTŪRAI IR SAVYBĖMS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija (T 008)

EFFECT OF GRAPHENE OXIDE ON THE HYDRATION, STRUCTURE AND
PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATERIALS

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

2020 07 23. 10 sp. I. Tiražas 20 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino BĮ UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius